



**Tesis presentada por**

**Patricia Enrique Jiménez**

**para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas**

**Universidad Autónoma de Madrid**

**Departamento de Física de la Materia Condensada**



---

# **NANOINDENTACIÓN Y NANOESTRUCTURA DE COMPUESTOS POLIMÉRICOS BASADOS EN GRAFENO**

---

TESIS PRESENTADA POR

**PATRICIA ENRIQUE JIMÉNEZ**

PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

MADRID, OCTUBRE DE 2018

DIRECTORES:

**DRA. ARACELI FLORES AGUILAR-AMAT**

**DR. FERNANDO ANIA GARCÍA**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA MACROMOLECULAR  
INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA (CSIC)

*A Daniel,  
mis alas.*

## AGRADECIMIENTOS

Hacer ciencia es un arte, y yo he aprendido el oficio con los mejores. Gracias a Araceli y Fernando por darme la oportunidad de realizar esta tesis. Me habéis enseñado a ser rigurosa, a preguntarme el porqué de las cosas que ocurren durante una investigación y me habéis animado a ir siempre un paso más allá en las medidas.

Gracias al grupo del ICTP-CSIC por habernos acompañado en estos años de proyecto: Marián, Horacio, Arancha y Helga. Especialmente, gracias a Susana: nuestros largos días de extrusora eran duros, pero me alegro mucho de haberlos compartido contigo.

Gracias al grupo de Biophym del IEM: Javier, Víctor, Juanfran, Javi, Virginia, Guillermo y Anna. Ha sido estupendo trabajar con vosotros y descubrir lo apasionante que pueden llegar a ser las esferulitas.

I would like to extend my sincere gratitude to my colleagues in Siegen, thanks for making me feel so welcome: Prof. Holger Schönherr, Daniel, Katrin, Stephanie, Zhiyuan, Qimeng, Bene, Ping, Dimitri, Anita, Sabine... *Danke schön*

Quiero agradecer a mi tutor de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, el Prof. Gabino Rubio, por haberme prestado su ayuda en todo momento. También al Instituto de Estructura de la Materia (CSIC) y todo su personal por las facilidades a lo largo de estos años.

A todos mis compañeros del Rocasolano, que me han hecho sentir una más, gracias por hacer las comidas tan especiales. A mis niñas: Anna, Elena, Isa y Siseth, por compartir esas tardes después del trabajo. A María José, por presentarme a mis directores y hacer que esto fuera posible. Al resto de jefes y compañeros, gracias por este tiempo: Mari, Alejandra, Elsa, Noelia, Maite, María, Juanlu, Martín...

Gracias a mis padres, Antonia y Álvaro, que me permitieron crecer con reglas pero sin límites; hoy soy quien soy gracias a vosotros. Gracias a mi hermana Lola, que siempre ha sido un referente en mi vida y germinó en mí la semilla del perfeccionismo. Gracias a mi abuela Mere, por su amor y la paz que me transmite. Gracias a mis amigos de Badajoz, Madrid y Calamonte, por escuchar mis quejas siempre que lo necesitaba:



Alicia, Ana, Guadalupe, Juanma, Lidia, Luz, María Soledad, Marichus, Marta, Naiara, Rosa y Tania. Sois increíbles.

Y especialmente, gracias a ti, que me das alas y me haces tan feliz.

Esta tesis ha sido llevada a cabo gracias a un contrato FPI del Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-47898-C2-1-R) y a una beca del Programa de Movilidad Predoctoral (EEBB-I-16-10848).

# Contenido

---

<b>Índice de abreviaturas.....</b>	<b>5</b>
<b>Prefacio .....</b>	<b>7</b>
<b>1. Introducción y motivación.....</b>	<b>9</b>
1.1 Materiales poliméricos: conceptos generales .....	9
1.2 Materiales compuestos de matriz polimérica .....	12
1.3 Estudio de la nanoestructura de polímeros por difracción de rayos X.....	16
1.4 Indentación en polímeros. Aspectos básicos de los procesos de deformación .....	19
1.4.1 Método cuasi-estático.....	21
1.4.1.1 Análisis de Doerner y Nix.....	21
1.4.1.2 Análisis de Oliver y Pharr .....	23
1.4.2 Método dinámico.....	26
1.4.3 Influencia de la velocidad de deformación.....	31
1.5 Correlación de las propiedades mecánicas y la nanoestructura .....	32
1.6 Objetivos.....	33
<b>2. Materiales .....</b>	<b>35</b>
2.1 Polímeros naturales: P(3HB-co-3HV) .....	35
2.2 Grafeno .....	36
2.3 Materiales compuestos de matriz termoplástica y grafeno.....	38
2.3.1 Matriz de iPP .....	39
2.3.2 Matriz de PEEK.....	40
2.3.3 Materiales jerárquicos con fibra de carbono.....	43
2.4 Materiales compuestos de matriz elastomérica y grafeno .....	44
<b>3. Métodos .....</b>	<b>47</b>
3.1 Indentación instrumentada.....	47
3.1.1 Características específicas del nanodurímetro G200.....	47
3.1.2 Selección de la geometría del indentador.....	48
3.1.3 Indentador Berkovich: calibración del área de la punta.....	49
3.1.4 Indentador cilíndrico plano .....	52
3.1.4.1 Determinación del contacto con la superficie de una muestra .....	53

3.1.4.2 Régimen de viscoelasticidad lineal .....	55
3.1.5 Preparación de las muestras para nanoindentación.....	56
3.2 Difracción de rayos X a ángulos grandes (WAXD) .....	59
3.2.1 Análisis estructural para los compuestos de iPP .....	61
3.2.2 Estudio de la anisotropía en los compuestos de PEEK.....	63
3.3 Difracción de rayos X a ángulos pequeños (SAXS) mediante luz sincrotrón: estudio de los nanocompuestos de SEBS .....	64
3.4 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM) .....	67
3.4.1 Topografía de P(3HB-co-3HV) .....	68
3.4.2 Topografía de los nanocompuestos de SEBS y grafeno.....	69
3.4.2.1 Imágenes de AFM de alta resolución.....	69
3.4.2.2 Nanoindentación mediante AFM .....	70
3.4.3 Estudio de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de SEBS y grafeno a la nanoescala.....	71
3.4.3.1 Punta MLCT .....	72
3.4.3.2 Punta NSC36 .....	73
3.4.3.3 Modelo mecánico .....	74
<b>4. Estructura y propiedades mecánicas de nanocompuestos con matrices termoplásticas y grafeno .....</b>	<b>79</b>
4.1 Nanocompuestos de iPP reforzado con grafeno .....	82
4.1.1 Estudio de la influencia del grafeno en las propiedades mecánicas .....	83
4.1.1.1 Diferencias y similitudes entre indentación instrumentada y ensayos de tracción: el papel de la modificación del grafeno.....	86
4.1.2 Cambios estructurales con la incorporación del refuerzo y su efecto sobre las propiedades mecánicas.....	87
4.2 Nanocompuestos de PEEK y grafeno.....	90
4.2.1 Propiedades mecánicas mediante indentación: importancia de la dirección de aplicación de la fuerza.....	92
4.2.2 Influencia del grafeno en la orientación local de la matriz y efecto sobre las propiedades mecánicas.....	99
4.2.3 Correlación de la nanoestructura con las propiedades mecánicas.....	104
4.3 Conclusiones .....	106
<b>5. Aplicación de la nanoindentación al estudio de materiales jerárquicos: experimentos a la nanoescala.....</b>	<b>109</b>
5.1 Materiales jerárquicos autoensamblados.....	111

5.1.1 Propiedades mecánicas locales en una esferulita bandeada de P3HB-co-3HV .....	113
5.1.1.1 Propiedades mecánicas locales a lo largo de la morfología bandeada .....	113
5.1.1.2 Mapeado de las propiedades mecánicas de una esferulita .....	116
5.1.1.3 Correspondencia entre AFM, microscopía óptica y nanoindentación .....	118
5.1.1.4 Análisis de la metodología utilizada en las medidas de nanoindentación .....	120
5.2 Sistemas multilaminares de matriz termoplástica y tejido de fibra de carbono .....	124
5.2.1 Matriz de iPP alternando con fibra de carbono .....	127
5.2.1.1 Cambios estructurales en la lámina polimérica .....	127
5.2.1.2 Mapeado de las propiedades mecánicas en torno a una fibra de carbono en la frontera con iPP .....	130
5.2.1.2.1 Propiedades de la interfase entre iPP y una fibra de carbono .....	130
5.2.1.2.2 Variación de la interfase con la incorporación de grafeno .....	133
5.2.1.2.3 Influencia de la modificación del grafeno .....	136
5.2.1.3 Mapeado de las propiedades mecánicas en el interior del tejido de CF .....	138
5.2.1.4 Propiedades interfaciales mediante ensayos de empuje de fibras aisladas ("push in") .....	139
5.2.2 PEEK reforzado con grafeno y alternado con fibras de carbono .....	142
5.2.2.1 Mapas en las proximidades de una fibra de carbono. Distribución de módulos y estudio de las interfases .....	142
5.3 Conclusiones .....	147
<b>6. Nanocompuestos elastoméricos de SEBS y grafeno. Correlación entre la estructura y las propiedades mecánicas a distintas escalas .....</b>	<b>149</b>
6.1 Nanoestructura de SEBS .....	151
6.2 Influencia de la cantidad y tipo de grafeno en la nanoestructura de SEBS .....	155
6.2.1 Estudio morfológico mediante AFM .....	155
6.2.2. Análisis estructural mediante SAXS y correlación con TEM y AFM .....	159
6.3 Propiedades nanomecánicas mediante AFM y correspondencia con la estructura .....	165
6.3.1 Mapas de módulo elástico y adhesión. Efecto de la incorporación de grafeno .....	166

6.3.2 Determinación de las propiedades de los cilindros de estireno y de la matriz etilénica. Condiciones para una óptima resolución espacial .....	170
6.4 Propiedades micromecánicas con indentación instrumentada. Comparación con propiedades macroscópicas.....	175
6.5 Conclusiones .....	181
<b>Conclusiones generales .....</b>	<b>185</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>191</b>

# Índice de abreviaturas

---

Calorimetría diferencial de barrido	DSC
Difracción de rayos X a ángulos grandes	WAXD
Difracción de rayos X a ángulos pequeños	SAXS
Dispersión de G en PEI	GPEI
Dispersión de G en PEES	GPEES
Doerner y Nix	D&N
Fibras de carbono	CF
Grafeno	G
G modificado con cadenas cortas de PE	GPE
G modificado con cadenas cortas de PP	G-PP
G modificado con cadenas cortas de PS	GPS
Mezcla de PEEK sulfonado y PEEK	GsPEEK
Método de medida continua de la rigidez	CSM
Microscopía de fuerzas atómicas	AFM
Microscopía electrónica de barrido	SEM
Microscopía electrónica de transmisión	TEM
Microscopía óptica	MO
Modelo de Derjaguin, Muller y Toporov	DMT
Modelo de Johnson, Kendall y Roberts	JKR
Módulo de contacto dinámico	DCM
Nanocompuesto de iPP con G	G/iPP
Nanocompuesto de iPP con G-PP	G-PP/iPP
Nanocompuesto de PEEK y G	PEEK/G
Nanocompuesto de PEEK y GPEI	PEEK/GPEI
Nanocompuesto de PEEK y GPEES	PEEK/GPEES
Nanocompuesto de PEEK y GsPEEK	PEEK/GsPEEK
Nanocompuesto de SEBS y GPE	gpeSEBS
Nanocompuesto de SEBS y GPS	gpsSEBS
Nanotubos de carbono	CNT
Oliver y Pharr	O&P
Óxido de grafeno	GO
Óxido de grafeno reducido	RGO
Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)	P(3HB-co-3HV)
Policloruro de vinilo	PVC
Poli(alcohol vinílico)	PVA
Poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno)	SEBS
Poli(éter-éter-cetona)	PEEK
Poli(éter-éter-sulfona)	PEES
Poli(éter-imida)	PEI

Poli(hidroxibutirato)	PHB
Poli(hidroxivalerato)	PHV
Poli(metilmetacrilato)	PMMA
Poliestireno	PS
Polietileno	PE
Polipropileno	PP
Polipropileno isotáctico	iPP
Transformada rápida de Fourier	FFT

# Prefacio

---

La presente tesis doctoral se ha realizado en el marco de los proyectos coordinados MAT2013-47898-C2-1-R y MAT2013-47898-C2-2-R sobre nanocompuestos poliméricos jerárquicos multifuncionales basados en grafeno y su estudio por nanoindentación y nanoDMA.

La coordinación de este proyecto ha sido llevada a cabo por la Dra. Araceli Flores del Instituto de Estructura de la Materia (IEM), en colaboración con el grupo de la Prof. Marián Gómez-Fatou del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), ambos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

En este contexto, el grupo del ICTP-CSIC ha sido el encargado de la modificación química del refuerzo, preparación de los materiales compuestos y su caracterización térmica y eléctrica, principalmente. Un aspecto de vital importancia para el desarrollo de nuevos materiales basados en matrices poliméricas reforzadas con grafeno es la adecuada dispersión del nanorrefuerzo, y es de sobra conocido que las propiedades finales de los nanocompuestos son extremadamente dependientes de esto. Todos los nanocompuestos estudiados en esta tesis doctoral son el resultado de una minuciosa consideración de diversas estrategias para la incorporación de grafeno, que abarca desde la funcionalización a la mezcla de grafeno con cadenas que poseen una similitud química con la matriz. El punto de partida de esta memoria se corresponde con la última etapa del procesado de estos materiales, que comprende el conformado final para formar películas. En el IEM, se ha colaborado en el procesado y prensado de los materiales, y se ha abordado el estudio de las propiedades mecánicas por nanoindentación y su correlación con la nanoestructura, a partir de técnicas basadas en difracción de rayos X y de microscopía de fuerzas atómicas (“atomic force microscopy”, AFM).

Este proyecto surge del interés en desarrollar materiales multifuncionales con propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas avanzadas. En primer lugar, se han abordado los cambios que un nanorrefuerzo de base carbonácea (grafeno) induce en la estructura y las propiedades de matrices poliméricas de muy diversa naturaleza. Se han considerado matrices termoplásticas, ampliamente implantadas en el mercado, como son el polipropileno isotáctico (iPP) y la poli(éter-éter-cetona) (PEEK), un polímero de altas prestaciones. Las aplicaciones finales de estos materiales están orientadas a la



industria del transporte y aeroespacial. Asimismo, también se ha considerado la incorporación de grafeno a una matriz elastomérica, el copolímero en bloque de poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno) (SEBS), para potenciales aplicaciones en el campo de la electromecánica. Parte de los estudios sobre propiedades mecánicas de estos últimos nanocompuestos se han llevado a cabo en las instalaciones del grupo de Química Física I del Profesor Holger Schönherr, de la Universidad de Siegen (Alemania), gracias al programa de movilidad predoctoral (beca EEBB-I-16-10848).

La presente tesis se ha complementado con el estudio de sistemas jerárquicos complejos. Se ha introducido el tema abordando la investigación de las propiedades mecánicas locales de materiales jerárquicos autoensamblados de P(3HB-co-3HV) o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato). Este trabajo se ha realizado en colaboración con el grupo de Biofísica de Sistemas Macromoleculares del Departamento de Física Macromolecular del IEM.

Finalmente, las matrices termoplásticas reforzadas con grafeno se han utilizado para generar sistemas jerárquicos, en los que las láminas poliméricas se alternan con tejido de fibras de carbono. Este tipo de sistemas están concebidos para formar parte de componentes estructurales de vehículos terrestres, embarcaciones y aeronaves, ya que poseen excelentes propiedades mecánicas específicas. Las interfases entre las fibras de carbono y el polímero representan un aspecto crítico de estos sistemas multiescales y su caracterización y optimización ha supuesto uno de los retos principales de esta investigación. Es aquí donde la técnica de nanoindentación cobra especial relevancia.

Como nota marginal, se debe señalar que en esta memoria se ha utilizado el sistema anglosajón de separación de decimales con el uso del punto decimal.

## **RESUMEN: Nanoindentación y nanoestructura de compuestos poliméricos basados en grafeno**

En esta tesis, se han estudiado una serie de compuestos de diversa complejidad basados en matrices poliméricas y grafeno. Todos ellos son materiales con unos niveles de conductividad eléctrica significativos y la combinación de esta propiedad con unas buenas prestaciones mecánicas permitiría expandir sus aplicaciones en áreas como la electromecánica y la aeronáutica. La investigación se ha centrado en las propiedades mecánicas de compuestos de matrices termoplásticas o elastoméricas con grafeno y su correspondencia con la nanoestructura. Las propiedades mecánicas se han llevado a cabo, principalmente, mediante nanoindentación, bien con nanodurímetros de última generación, o con AFM. El estudio de la nanoestructura se ha basado, fundamentalmente, en difracción de rayos X, incluyendo el uso de fuentes de radiación sincrotrón.

En primer lugar, se han estudiado los cambios en las propiedades mecánicas que la adición de pequeñas cantidades de grafeno produce en matrices termoplásticas, bien de polipropileno o de poli(éter-éter-cetona), un polímero de altas prestaciones. Se ha comprobado que el nanorrefuerzo está homogéneamente disperso, y produce un incremento de las propiedades mecánicas (módulo de almacenamiento,  $E'$ , y dureza,  $H$ ) que está modulado por los cambios inducidos en la nanoestructura de las matrices y en la orientación de los cristales laminares. Además, se ha puesto de manifiesto que la modificación de grafeno con cadenas cortas de la misma naturaleza que la matriz modifica la respuesta del nanocompuesto en condiciones de deformación uniaxial, debido a la orientación del nanorrefuerzo durante la aplicación de la carga.

Las películas de los nanocompuestos con grafeno se alternaron con tejido de fibra de carbono (FC) para crear materiales jerárquicos multilaminares para aplicaciones estructurales. Dado que el punto crítico de estos sistemas es la interfase entre las láminas poliméricas y el tejido de FC, se ha utilizado la nanoindentación para resolver espacialmente sus propiedades. A partir del mapeado mecánico de distintas regiones de los laminados, se han podido obtener las distribuciones de  $E'$  específicas de cada localización, y en función de la cantidad y tipo de grafeno. Se ha podido constatar la aparición de una interfase cuyas propiedades mecánicas se incrementan con el

contenido de grafeno. Asimismo, se ha estudiado un biopolímero de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) como ejemplo de material jerárquico autoensamblado, en el que la nanoindentación ha aportado una nueva visión sobre la disposición de las laminillas cristalinas en la morfología bandeada esferulítica.

Finalmente, se ha estudiado la influencia del grafeno en las propiedades mecánicas y la nanoestructura del copolímero elastomérico en bloque de poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno). Los resultados ponen de manifiesto la importancia de la naturaleza de las cadenas poliméricas (de polietileno o de poliestireno) ancladas a la superficie del grafeno, diseñadas para mejorar la dispersión del refuerzo e interaccionar selectivamente con cada uno de los bloques del copolímero. El grafeno introduce una distorsión en el empaquetamiento de cilindros estirénicos dentro del medio etilénico, aumentando la separación entre cilindros y disminuyendo el tamaño de los dominios morfológicos, en mayor medida para grafeno modificado con polietileno. Ello repercute en las propiedades mecánicas encontradas, para los dos tipos de modificación, con el nanodurómetro y el AFM. Además, esta última técnica ha permitido identificar las propiedades individuales de las fases etilénica, estirénica y del grafeno.

# 1. Introducción y motivación

---

Hablar de Ciencia de Materiales es hablar de todo aquello que nos rodea. Los avances en este campo han marcado la historia hasta tal punto, que las edades del hombre se han definido en base al desarrollo y uso de los materiales (Edad de Piedra, del Bronce, del Hierro...). De manera especial, los materiales poliméricos de origen natural como el algodón o la seda han ocupado un lugar destacado en nuestra sociedad, incluso antes de la irrupción de los polímeros sintéticos a mediados del siglo XIX.

La diferencia principal entre los materiales poliméricos y cualquier otro material es la gran longitud de la cadena molecular. Las macromoléculas poliméricas pueden estar formadas por miles, o incluso millones de unidades monoméricas, asociadas entre sí mediante enlaces covalentes. La interacción entre las cadenas adyacentes se produce a través de fuerzas de Van der Waals, y en determinadas ocasiones, a través de puentes de hidrógeno o grupos polares. La composición del monómero, así como las interacciones que surgen entre las cadenas, condicionan en gran medida las propiedades de estos materiales.

## 1.1 Materiales poliméricos: conceptos generales

La cadena molecular de un polímero puede estar compuesta por un único tipo de unidad monomérica (homopolímero) o por dos o más tipos de unidades repetitivas (copolímeros). El homopolímero más sencillo, en cuanto a su estructura química, es el polietileno (PE), que está formado por cadenas de carbonos saturadas por hidrógenos. A pesar de ello, la variación del peso molecular o la inclusión de cadenas más cortas en forma de ramas, entre otros muchos factores, pueden modificar de forma drástica las propiedades del material. La enorme versatilidad en la arquitectura de un material polimérico puede dar lugar no sólo a cadenas lineales, sino a todo tipo de estructuras ramificadas, por ejemplo: copolímeros de injerto con una o más clases de bloques poliméricos unidos a la cadena principal en forma de cadenas laterales; cadenas lineales con una distribución estadística de ramas de corta longitud; polímeros en estrella; polímeros formando redes tridimensionales; etc.<sup>1</sup>.

La tacticidad es un ejemplo más de las variables que pueden afectar a la estructura y propiedades de un polímero. En polímeros estereorregulares, los grupos sustituyentes pueden acoplarse de diversas formas, bien en la misma posición (isotáctico), en posiciones alternas (sindiotáctico) o al azar (atáctico), respecto al centro quiral de la cadena principal. Por regla general, los polímeros isotácticos y sindiotácticos presentan un alto grado de orden que favorece la aparición de regiones cristalinas. Por el contrario, un material polimérico atáctico suele presentar un estado amorfo.

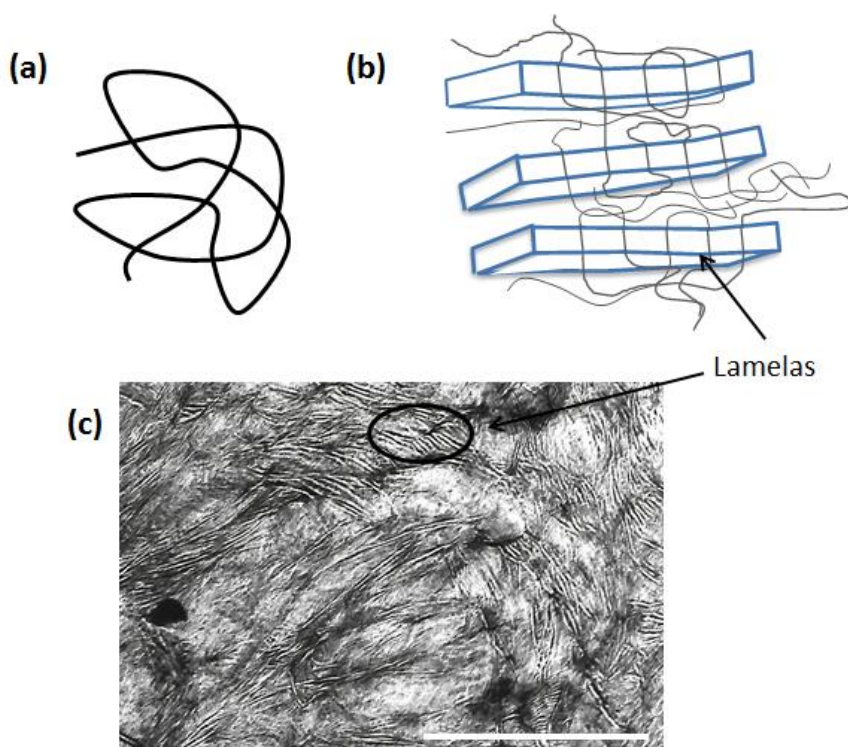
En cuanto a los copolímeros, estos se pueden clasificar según la alternancia de sus distintos monómeros en la cadena molecular. Así, puede tratarse de un copolímero alternante, cuando dos unidades monoméricas siguen un orden alterno en la cadena, o al azar, si la distribución de los monómeros no sigue ninguna secuencia aparente. Los copolímeros en bloque tienen lugar cuando los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados en segmentos. Dependiendo del número de secuencias, se puede hablar de copolímeros dibloque, tribloque o, en general, multibloque.

Otra forma de agrupar distintos materiales poliméricos es teniendo en cuenta su comportamiento térmico. Los polímeros termoplásticos son aquellos que se reblandecen al aumentar su temperatura, pudiendo fluir, y se endurecen nuevamente al enfriarse. Por el contrario, los polímeros termoestables sufren reacciones químicas cuando se les somete a calor y presión, dando lugar a estructuras reticulares estables.

Debido al gran tamaño de las moléculas poliméricas, las fuerzas de cohesión que las unen juegan un papel determinante, y existe una relación entre éstas y el estado de agregación. Típicamente, fuerzas intermoleculares de cohesión mayores de 5 kcal/mol están asociadas al estado cristalino, y por debajo de este valor, las cadenas no presentan orden. Sin embargo, hay excepciones a este umbral debido, por ejemplo, a la regularidad estructural a lo largo de la cadena (como es el caso de PE), o a la presencia de puentes de hidrógeno <sup>2</sup>.

En un polímero amorfo, las cadenas se encuentran desordenadas, enredadas entre sí, dando lugar a una conformación en ovillo (figura 1.1a). En un polímero semicristalino, conviven regiones amorfas y regiones cristalinas. Los cristales poliméricos, llamados lamelas o laminillas, se generan a partir del empaquetamiento de segmentos de cadenas moleculares que forman una red con orden tridimensional (figura 1.1b). Típicamente, las laminillas cristalinas están conectadas a través de regiones amorfas, y distintos

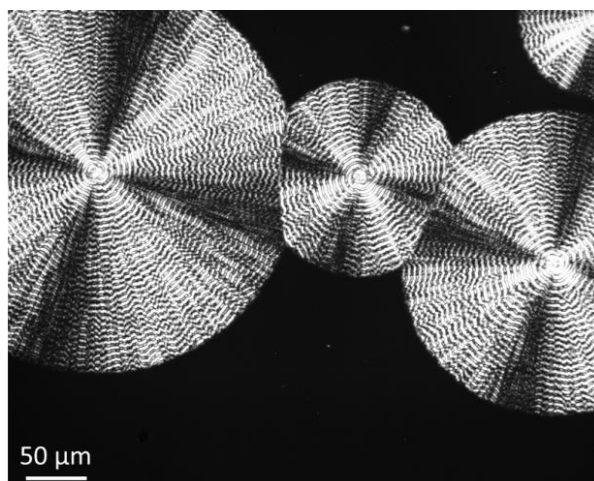
segmentos de la misma cadena pueden formar parte de un mismo cristal o de varios de ellos. Para los polímeros más flexibles, existen plegamientos regulares en la superficie de los cristales laminares que permiten a las cadenas plegarse sobre sí mismas para volver a entrar en registro cristalino. Además, en las regiones amorfas entre laminillas pueden encontrarse finales de cadena, segmentos interconectantes, etc. Como ejemplo, en la figura 1.1c se muestra una imagen de microscopía electrónica de una muestra de polietileno donde pueden verse diversos apilamientos de laminillas cristalinas con distinta orientación y rodeadas de regiones amorfas.



**Figura 1.1 (a) Conformación en ovillo. (b) Apilamiento de cristales separados por regiones amorfas para un polímero semicristalino. (c) Imagen de microscopía electrónica de una muestra de polietileno. La barra de escala representa 1 μm.**

Una de las morfologías más características de polímeros cristalizados a partir del estado fundido, en ausencia de orientaciones o cizallas significativas, son las esferulitas (figura 1.2), estructuras esféricas con un tamaño variable típicamente entre unos cientos de nanómetros hasta centenares de micras <sup>3</sup>. En una esferulita, los apilamientos de laminillas crecen en la dirección del radio esferulítico desde el centro al exterior, y pueden curvarse y retorcerse mediante el fenómeno conocido como “lamellar twisting”

<sup>4</sup>.



**Figura 1.2** Micrografía óptica de varias esferulitas de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato), P(3HB-co-3HV), obtenidas desde el fundido a  $T_c = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos.

Al ir aumentando la temperatura de un polímero desde el estado sólido, el material se ve sometido a una serie de transiciones térmicas. Una de ellas está relacionada con la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , que indica el punto por encima del cual las cadenas que forman parte de las regiones amorfas tienen movilidad segmental. Por debajo de la  $T_g$ , los polímeros amorfos son materiales rígidos y frágiles, mientras que, por encima, son flexibles, tenaces y deformables. La temperatura de transición vítrea es una transición isofásica, es decir, no se produce una transición entre dos fases. Otra temperatura relevante en los polímeros semicristalinos es la temperatura de fusión,  $T_m$ , que sí supone un cambio entre dos fases, desde un empaquetamiento estable tridimensional del cristal polimérico, a un estado líquido desordenado que puede fluir macroscópicamente.

## 1.2 Materiales compuestos de matriz polimérica

Los intentos por mejorar las propiedades de los materiales poliméricos han sido constantes desde que a mediados del siglo XX se expandiera el uso de polímeros reforzados por fibras <sup>5</sup>. Se denomina compuesto polimérico a aquel material multifase constituido por dos o más componentes, en los cuales el polímero forma la fase continua. En estos materiales se persigue aprovechar las propiedades de interés de cada uno de sus componentes como, por ejemplo, las buenas propiedades mecánicas específicas de los polímeros, o las ventajosas propiedades térmicas y eléctricas del refuerzo. Las fibras más frecuentemente utilizadas en un principio fueron las fibras

naturales (algodón, lino, cáñamo, celulosa, etc.) <sup>6</sup> y posteriormente se fueron incorporando fibras sintéticas como las de carbono, vidrio o boro <sup>5,7</sup>.

El desarrollo de los nanocompuestos poliméricos no llegó hasta las últimas décadas del siglo pasado, cuando, sin mencionar algunos estudios pioneros que no tuvieron repercusión, fueron los trabajos de los laboratorios centrales de Investigación y Desarrollo de la compañía Toyota (Toyota Central R&D Labs) los que demostraron la enorme mejora de propiedades que se obtenía al mezclar de forma homogénea pequeñas proporciones de un refuerzo de dimensiones nanométricas, específicamente silicatos estratificados, en una matriz de poliamida. Los materiales así obtenidos fueron inicialmente denominados compuestos híbridos o moleculares <sup>8,9</sup>. La diferencia principal entre un nanocompuesto y un compuesto convencional es la alta relación entre la superficie y el volumen de la fase dispersada en la matriz; es decir, el área de la interfase entre la matriz y el refuerzo es mucho mayor a la encontrada en los materiales compuestos clásicos, lo que se traduce en que una pequeña cantidad de refuerzo pueda tener un efecto macroscópico considerable <sup>10</sup>.

El interés de la industria y la comunidad científica por los materiales nanocompuestos de base polimérica se ha reflejado en un aumento exponencial del número de estudios sobre estos materiales en los últimos veinte años. Así frente a los cerca de cien artículos publicados en 1997 conteniendo el término “nanocompuestos poliméricos”, se ha pasado a más de once mil artículos anuales en la actualidad (datos obtenidos de la “Web of Science”).

La naturaleza del refuerzo en nanocompuestos poliméricos es muy diversa, pudiendo hacerse una primera distinción entre nanorrefuerzos inorgánicos y orgánicos. Los primeros agrupan principalmente a nanopartículas estratificadas, como los ya mencionados silicatos, y a otras de forma esférica que pueden ser de tipo metálico, de óxidos metálicos o semiconductores <sup>11,12</sup>. En cuanto a los nanorrefuerzos orgánicos, son los que últimamente han despertado las mayores expectativas y, entre ellos, destacan el negro de carbono <sup>13,14</sup>, los fullerenos <sup>15</sup>, los nanocristales de celulosa <sup>16,17</sup>, los nanodiamantes <sup>18,19</sup>, los nanotubos de carbono <sup>10,20</sup> y el grafeno <sup>21,22</sup>.

El grafeno es un material multifuncional, capaz de combinar propiedades únicas como conductividades térmicas del orden de 5000 W/mK, alta movilidad eléctrica a temperatura ambiente, así como unas propiedades mecánicas y eléctricas específicas

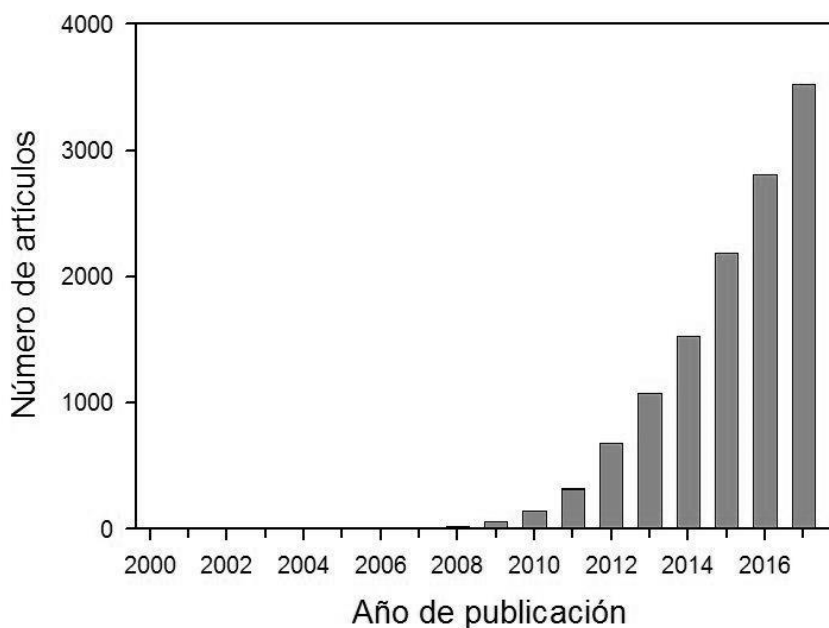


sobresalientes <sup>23,24</sup>. Desde los años 90, no ha parado de crecer el número de estudios referentes a este material bidimensional. En este caso, se ha pasado de menos de cien artículos anuales, que mencionaban el grafeno en 1987, a más de treinta y tres mil en el 2017. Es importante mencionar que el término grafeno se utiliza de forma general para denominar refuerzos que suelen tener más de una única capa de átomos de carbono y, en muchas ocasiones, incluyen grupos funcionales en su superficie, como es el caso del óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO) <sup>25</sup>.

Las excepcionales propiedades del grafeno ofrecen la oportunidad de mejorar la respuesta mecánica, eléctrica, térmica, retardante de llama y de barrera de gases de una matriz polimérica, como recogen multitud de trabajos y revisiones sobre este tema <sup>21,24,26-30</sup>. La figura 1.3 refleja el espectacular incremento del número de artículos que mencionan simultáneamente los términos “polymer composite” y “graphene”. A pesar de las expectativas, la inclusión de grafeno como nanocarga en un polímero supone un reto para los investigadores, dada la facilidad de aglomeración del refuerzo y, por tanto, uno de los objetivos prioritarios es garantizar su buena dispersión en la matriz.

Mejorar la dispersión del grafeno y reforzar su interacción con la matriz son aspectos claves para optimizar las propiedades de los nanocompuestos. Se ha demostrado que la simple mezcla física promueve incrementos en las propiedades de forma muy limitada <sup>31</sup>, por lo que es necesario buscar rutas alternativas. Por ejemplo, el uso de una disolución acuosa de óxido de grafeno ha resultado muy útil para mejorar la dispersión del refuerzo en matrices hidrofílicas, tales como el polialcohol vinílico o PVA <sup>32</sup>. La polimerización *in situ* de monómeros se ha utilizado también con éxito en algunos de los polímeros más comunes en la industria, como el poliestireno <sup>33</sup> o el politereftalato de etileno <sup>28,34</sup>. Por otra parte, se ha constatado que para obtener dispersiones estables de grafeno y controlar la microestructura de los nanocompuestos, resulta muy conveniente lograr una funcionalización covalente entre el grafeno y las cadenas poliméricas de la matriz, pero dependiendo de la naturaleza de esta última, no es siempre factible un acople directo del refuerzo con el polímero. Una reciente posible alternativa es la modificación de la superficie del refuerzo con cadenas de bajo peso molecular similares a las de la matriz, haciéndolo más compatible a través de una mayor densidad de interacciones de van der Waals. Este procedimiento ha permitido mejorar la dispersión de nanocargas carbonáceas, como los nanotubos de carbono <sup>35</sup> o el grafeno <sup>28,36,37</sup>, con

excelentes resultados, por lo que la influencia de esta alternativa en las propiedades de los materiales va a ser objeto de estudio preferente en esta tesis doctoral.



**Figura 1.3** Número de artículos aparecidos en la *Web of Science* buscando simultáneamente los términos "polymer composite" y "graphene".

Los materiales reforzados multiescalarmente (también llamados jerárquicos) suponen un reto adicional, ya que están diseñados para combinar las propiedades del nanocompuesto polimérico con los de otro refuerzo a una escala superior, lo que expande su rango de aplicaciones <sup>28</sup>. Los investigados en esta tesis doctoral están constituidos por láminas alternas de tejido de fibras de carbono y una matriz polimérica termoplástica, que a su vez incorpora una cierta proporción de grafeno. Los compuestos poliméricos reforzados con fibras son de gran utilidad en industrias como la aeroespacial por su ligereza, combinada con su resistencia química y al medio ambiente. Ello les hace ser especialmente idóneos para componentes estructurales. Sin embargo, los materiales laminados presentan un nuevo desafío: la interfase entre el polímero y las fibras. Durante la aplicación de un esfuerzo, es importante que las tensiones entre la matriz polimérica y las fibras se transfieran de forma adecuada, puesto que de no ser así, podrían generarse grietas en la unión interfacial polímero/fibra, que deriven en el fallo del material <sup>38</sup>. Existe, por tanto, un especial interés en desarrollar compuestos jerárquicos en los que la inclusión de una nanocarga carbonácea en una matriz

polimérica termoplástica pueda modificar favorablemente las interfases de un material multilaminar. En la presente memoria, se ha recurrido a la nanoindentación como técnica capaz de medir las propiedades mecánicas de materiales poliméricos con gran resolución espacial y así evaluar en qué medida el grafeno es capaz de variar las propiedades de las interfases entre polímeros termoplásticos y tejido de fibras de carbono <sup>35</sup>.

### 1.3 Estudio de la nanoestructura de polímeros por difracción de rayos X

Mediante dispersión o difracción de rayos X, es posible diferenciar estados ordenados y desordenados, la fracción de material de cada estado, la celdilla cristalina característica de las regiones ordenadas y el tamaño de cristal. Se suele entender por difracción a un subconjunto de la dispersión en el que tienen lugar interferencias constructivas debidas a la ordenación presente en el material.

El fenómeno principal que se produce a raíz de la interacción entre los rayos X y los electrones presentes en cualquier material (ya sea un polímero o cualquier otro) es la dispersión elástica, es decir, se produce un cambio de dirección entre el haz incidente y el dispersado, pero la energía de ambos haces permanece constante (o casi constante) y también la longitud de onda  $\lambda$ . La ley fundamental que relaciona el módulo del vector de dispersión  $\vec{q}$  con  $\lambda$  y el ángulo de dispersión  $\theta$  es la denominada ley de Bragg:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (1.1)$$

El vector de dispersión se define como:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (1.2)$$

donde  $k_i = k_f = 2\pi/\lambda$  son los módulos de los vectores de onda inicial y dispersado y  $2\theta$  es el ángulo que forman entre ellos <sup>1</sup>.

Como ya se ha mencionado en el apartado 1.1 de esta introducción, en un polímero semicristalino coexisten regiones amorfas (desordenadas) y regiones cristalinas (ordenadas). En estos últimos dominios, las distancias características,  $d$ , entre planos cristalográficos de la celdilla unidad (definidos por sus índices de Miller ( $hkl$ )) suelen

ser del orden de unos pocos Angstrom ( $\text{\AA}$ ) y producen máximos característicos de intensidad en los diagramas de difracción.

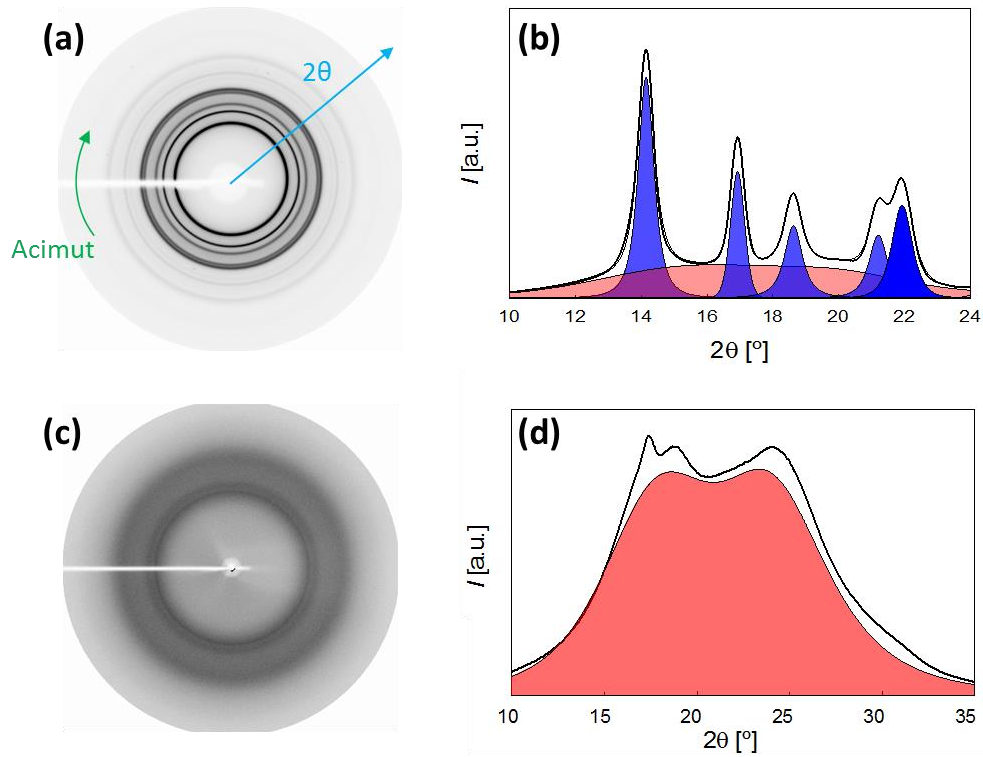
La ley de Bragg puede ahora escribirse como:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (1.3)$$

Por esta razón, y para  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$  ( $\text{Cu K}\alpha$ ), los ángulos en los que aparecen los máximos de intensidad asociados a esas distancias están típicamente entre  $5$  y  $35^\circ$  ( $2\theta$ ). El valor angular  $2\theta = 5^\circ$  suele admitirse como la frontera entre los experimentos de dispersión o difracción a ángulos pequeños y grandes.

En un experimento de WAXD (difracción de rayos X a ángulos grandes), la intensidad difractada por un polímero semicristalino tiene tres componentes (cristalina, amorfa y fondo continuo). Si el material es isotrópico (las laminillas están orientadas en todas las direcciones del espacio), la intensidad dispersada es independiente del ángulo de incidencia y el diagrama resultante muestra una serie de máximos concéntricos de intensidad, correspondientes a cada uno de los planos cristalográficos, como ocurre con el diagrama de difracción de un polipropileno isotáctico (iPP) mostrado en la figura 1.4a. En el caso de polímeros amorfos o poco cristalinos, el diagrama se compone de una corona circular muy ancha, representativa del halo amorfo, a la que pueden superponerse picos cristalinicos de poca intensidad. Éste es el caso del policloruro de vinilo (PVC), cuyo diagrama de difracción y perfil de intensidad se muestran en la figura 1.4c y 1.4d.

Para materiales isotrópicos (como los que se han usado de ejemplo en la figura 1.4), la variación de la intensidad siguiendo un mismo máximo de difracción, i.e., variando el ángulo acimutal, es constante. Por otra parte, la representación de la intensidad a lo largo del ángulo de difracción  $2\theta$  (figura 1.4b y d) puede realizarse integrando la intensidad en todo el rango acimutal para cada ángulo  $2\theta$ ; de esta forma, se consigue una optimización de la relación señal/ruido.



**Figura 1.4** Diagramas de difracción de una muestra de iPP (a) y de PVC (c). A la derecha (b y d), intensidad integrada a lo largo de todo el ángulo acimutal en función del ángulo de difracción,  $2\theta$ , para cada uno de los diagramas.

En la figura 1.4b, la intensidad difractada por la fase cristalina viene señalada por los máximos de difracción en color azul, mientras que la dispersada por las regiones amorfas se representa por el halo rojo. La separación del perfil de intensidad en los distintos picos cristalinos y el halo amorfo suele realizarse con programas informáticos específicamente diseñados para este cometido. La fase cristalina puede ajustarse a un conjunto de funciones, normalmente gaussianas, lorentzianas o combinaciones de ambas; mientras que los halos amorfos, mucho más anchos y frecuentemente asimétricos, requieren de un tratamiento particular. La cristalinidad de un polímero puede calcularse con la siguiente expresión:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (1.4)$$

donde  $I_c$  e  $I_a$  representan las intensidades integradas de los picos cristalinos y del halo amorfo, respectivamente. Además de la cristalinidad, es posible determinar el tamaño mínimo lateral de coherencia cristalina en dirección perpendicular a los planos ( $hkl$ ),  $D_{hkl}$ , siguiendo la ecuación de Scherrer<sup>39</sup>:

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1.5)$$

donde  $\beta$  es la anchura del pico a mitad de altura correspondiente al plano ( $hkl$ ). De acuerdo con esta expresión, cuanto menor sea la anchura de un pico, mayores serán las dimensiones del cristal.

La mayor parte de los diagramas de difracción WAXD presentados en esta tesis han sido realizados mediante un generador de ánodo rotatorio. La intensidad proporcionada por esta fuente permite obtener diagramas de difracción con una relación señal/ruido óptima para tiempos de acumulación de 20 minutos. Sin embargo, cuando el objetivo del estudio de rayos X es el seguimiento en tiempo real de cambios estructurales en el polímero, estos tiempos de acumulación han de reducirse a pocos segundos, por lo que se debe recurrir a una fuente de radiación más intensa: la luz sincrotrón.

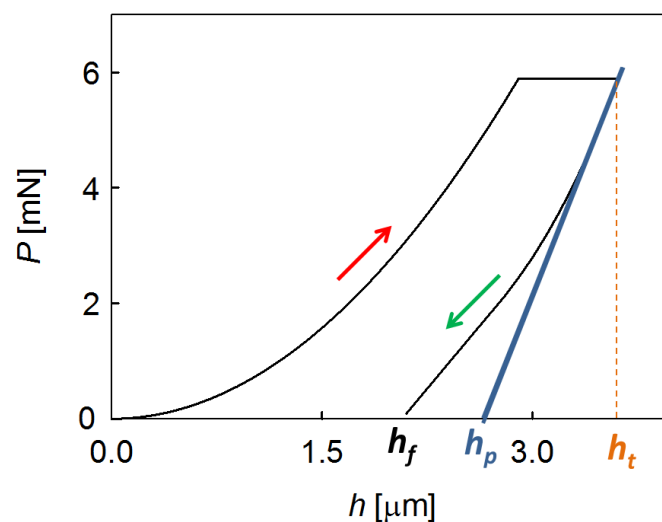
Además, la radiación sincrotrón resulta especialmente útil para la medida de la dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS), donde se obtiene información sobre espaciados del orden de decenas de nanómetros. La recogida de datos en ese rango angular requiere que la distancia entre la muestra y el detector sea muy larga (varios metros) y que esté optimizada la colimación del haz. La intensidad dispersada disminuye con el cuadrado de la distancia y también cuanto menor es el área iluminada de la muestra; por tanto, resulta idóneo el enorme brillo y la gran resolución a ángulos muy pequeños de un haz de una fuente de luz sincrotrón.

De manera general, en un experimento de SAXS se detectan diferencias de densidad electrónica entre distintas regiones y se puede determinar la distancia promedio entre dos regiones con la misma densidad. Por ejemplo, se obtiene información sobre el espaciado promedio entre laminillas cristalinas separadas por regiones amorfas en un polímero semicristalino, o sobre la distancia entre bloques homólogos en un copolímero en bloque.

## 1.4 Indentación en polímeros. Aspectos básicos de los procesos de deformación

Uno de los aspectos fundamentales de esta tesis es el estudio de las propiedades mecánicas de materiales poliméricos mediante indentación instrumentada. La

indentación es una técnica basada en el análisis de la deformación local que provoca un indentador al aplicar una carga sobre una superficie. De manera específica, en la indentación instrumentada, o simplemente nanoindentación, se monitoriza la penetración de un indentador en la superficie de un material durante el periodo de aumento de carga (curva señalada con la flecha roja de la figura 1.5) y la etapa de descarga (flecha verde de la figura 1.5). A pesar de que, de forma general, se conoce a esta técnica como nanoindentación, el tamaño de las huellas que se realizan puede llegar a la escala de las micras.

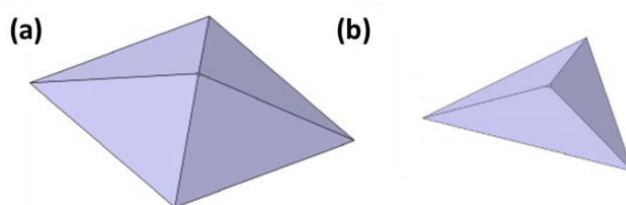


**Figura 1.5** Curva típica de carga aplicada frente a deformación producida en un experimento de nanoindentación. En rojo se señala la curva de carga y en verde la curva de descarga. La deformación plástica ( $h_p$ ), la deformación final,  $h_f$ , y la deformación total,  $h_t$ , también están indicadas en la figura.

Los microdurímetros tradicionales, basados en el método de medida óptico, han venido utilizando generalmente indentadores con geometría Vickers (figura 1.6a) para la determinación de propiedades mecánicas. Los indentadores Vickers se caracterizan por una punta de diamante con forma de pirámide de base cuadrada formando ángulos de  $136^\circ$  entre caras no adyacentes.

A medida que los instrumentos fueron capaces de realizar indentaciones cada vez menores, mediante el uso de la indentación instrumentada, se hizo necesario utilizar indentadores con puntas más afiladas. Debido a ello, los indentadores Vickers fueron reemplazados por puntas Berkovich, en forma de pirámide con base triangular (figura 1.6b), en las que resulta más fácil la convergencia de sus tres caras en el vértice común.

Sin embargo, existen determinadas ocasiones en las cuales es conveniente utilizar geometrías diferentes a la Berkovich, como pueden ser los indentadores cilíndricos de base plana. A lo largo de este capítulo se presentan algunos de estos casos.



**Figura 1.6 Geometría de una punta Vickers (a) y Berkovich (b).**

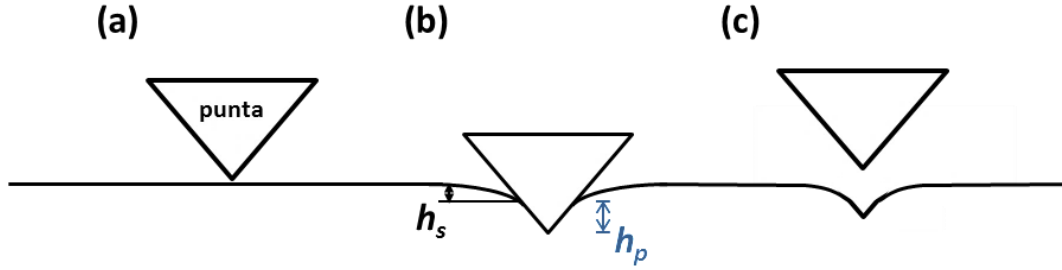
#### **1.4.1 Método cuasi-estático**

La medida de las propiedades mecánicas mediante el uso de microdurímetros ópticos está muy limitada por la imposibilidad de definir el tamaño de la huella cuando se producen indentaciones muy pequeñas <sup>40</sup>. Éste es el caso de determinadas aplicaciones, como recubrimientos o películas delgadas, donde el tamaño de la huella puede ser de unos pocos nanómetros. El desarrollo de la técnica de indentación instrumentada permitió abordar estos problemas, pero la interpretación rigurosa de sus resultados mediante un método estándar no se realizó hasta el análisis de Doerner y Nix (D&N) en 1986 <sup>40</sup>.

##### **1.4.1.1 Análisis de Doerner y Nix**

El modelo D&N está basado en los estudios previos de Sneddon sobre la deformación que sufre un material elástico e isotrópico <sup>41</sup> producida por un indentador cilíndrico plano. D&N propusieron una metodología para analizar la curva de descarga con un indentador, Berkovich o Vickers, y poder extraer tanto la dureza como el módulo elástico de una muestra. En la figura 1.7 se muestra la secuencia de un experimento de indentación: i) Primer contacto entre el indentador y la muestra, ii) deformación de la muestra a carga máxima y iii) indentación residual una vez retirada la carga.





**Figura 1.7** Esquema de las 3 etapas de un experimento de indentación: primer contacto con la superficie (a), a carga máxima (b) y una vez retirada la carga (c). En la imagen quedan señalados el desplazamiento elástico,  $h_s$ , y el desplazamiento plástico,  $h_p$ .

D&N observaron que, para una mayoría de materiales, las curvas de carga-desplazamiento presentan una parte lineal en el inicio de la curva de descarga (figura 1.5). Este comportamiento lineal está asociado a un área de contacto constante entre el indentador y la muestra. El análisis propone que el desplazamiento plástico,  $h_p$ , que es la profundidad de deformación en la que indentador y muestra permanecen en contacto, puede extraerse a partir de la intersección de la tangente de la curva de descarga con el eje de abscisas en el punto de carga máxima. El desplazamiento plástico en el inicio de la descarga equivaldría en este modelo simplificado al desplazamiento total,  $h_t$ , menos el desplazamiento elástico (figura 1.5).

La dureza,  $H$ , se deriva a partir de  $h_p$ , recordando su definición:

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (1.6)$$

donde  $P$  es la carga máxima aplicada y  $A_c$  el área de contacto proyectada sobre la superficie inicial de la muestra. Para un indentador Berkovich o Vickers:

$$A_c = 24.5h_p^2 \quad (1.7)$$

Por otra parte, también se pueden calcular las propiedades elásticas asumiendo el análisis de Sneddon, citado anteriormente <sup>40</sup>. Según éste, la pendiente de la curva,  $dP/dh$ , o rigidez de contacto,  $S$ , se expresa como:

$$S = \frac{dP}{dh} = 2 \left( \frac{A_c}{\pi} \right)^{1/2} E_r = 2h_p \left( \frac{24.5}{\pi} \right)^{1/2} E_r \quad (1.8)$$

donde  $E_r$  es el módulo elástico reducido.

El módulo elástico del material objeto de estudio,  $E$ , está relacionado con el módulo reducido según:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_0^2}{E_0} \quad (1.9)$$

donde  $\nu$  es el coeficiente de Poisson de la muestra y,  $\nu_0$  y  $E_0$ , el coeficiente de Poisson y el módulo elástico para el indentador. El indentador es normalmente de diamante, con un módulo varios órdenes de magnitud mayor que el de los materiales poliméricos, por lo que el segundo término de (1.9) puede considerarse despreciable.

El módulo elástico se calcula por tanto como:

$$E = E_r (1 - \nu^2) = \frac{1}{2h_p} \frac{dP}{dh} \left( \frac{\pi}{24.5} \right)^{1/2} (1 - \nu^2) \quad (1.10)$$

donde tanto  $h_p$  como la pendiente  $dP/dh$  son resultados experimentales.

#### 1.4.1.2 Análisis de Oliver y Pharr

Oliver y Pharr (O&P) <sup>42</sup> demostraron que la aproximación de D&N (área de contacto y  $dP/dh$  constantes en el tramo superior de la curva de descarga) sólo es cierta en el caso de un indentador cilíndrico plano, por lo que si se aplica para un indentador piramidal, cuya curva de descarga no es lineal, el valor de  $S$  obtenido depende de la porción de curva seleccionada para realizar el ajuste.

Los experimentos de indentación que O&P realizaron en diferentes materiales les permitieron proponer una expresión analítica que describe la variación de  $P$  durante la curva de descarga:

$$P = A (h - h_f)^m \quad (1.11)$$

donde  $A$  y  $m$  son constantes que dependen del material. El análisis se basa en el ajuste de esta ecuación a los datos experimentales para determinar los parámetros  $A$ ,  $m$  y  $h_f$ . Una vez hecho esto, la derivación analítica de esta expresión para el punto de carga máxima permite la obtención del valor de la rigidez de contacto  $S = dP/dh$ .

Además, para calcular el módulo de elasticidad reducido  $E_r$  se introduce en (1.8) un coeficiente de corrección  $\beta$  que depende del tipo de indentador usado <sup>42</sup>:

$$S = 2\beta \left( \frac{A_c}{\pi} \right)^{1/2} E_r \quad (1.12)$$

Ese factor es innecesario en el caso de usar una punta plana ( $\beta = 1$ ), pero por ejemplo, en el caso de un indentador Berkovich,  $\beta = 1.0226$  <sup>42</sup>. Se ha propuesto, como una buena opción, un valor aproximado de 1.05 para la mayoría de materiales y tipos de indentadores axisimétricos.

A diferencia de D&N, O&P argumentaron que la profundidad de contacto entre el indentador y la muestra,  $h_c$ , no puede calcularse a partir del punto de corte de la tangente de  $dP/dh$  a  $P_{max}$  (figura 1.5) <sup>43</sup>, sino que viene dado por:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (1.13)$$

siendo  $h_s$  el desplazamiento puramente elástico debido al hundimiento de la superficie. Utilizando argumentos de mecánica de contacto elástico se llega a que para un indentador con forma paraboloides:

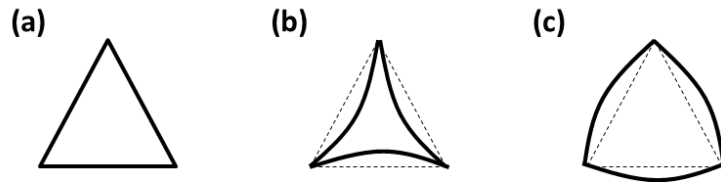
$$h_c = h_{max} - 0.75 \frac{P}{S} \quad (1.14)$$

En el caso de puntas cónicas ese factor adopta el valor de 0.72.

El paso siguiente es determinar el área de contacto entre el indentador y la muestra. Suponiendo un ensayo ideal con una geometría Berkovich perfecta, la expresión sería similar a la (1.7) substituyendo  $h_p$  por  $h_c$ :

$$A_c(h_c) = 24.5h_c^2 \quad (1.15)$$

En este punto, cabe señalar que el análisis puso de manifiesto que un hundimiento excesivo de la superficie del material alrededor de la huella (conocido como “sink-in”, figuras 1.7b y 1.8b) o un apilamiento en los bordes (o “pile-up”, figura 1.8c) pueden producir imprecisiones en el cálculo del área de contacto. Pequeños efectos de “sink-in” vienen considerados implícitamente en el modelo, mientras que los de “pile-up” pueden despreciarse siempre que  $h_f/h_t < 0.7$  <sup>43,44</sup>.



**Figura 1.8** Representación esquemática de la periferia de una huella normal (a), una huella con “sink-in” (b) y una huella con “pile-up” (c).

El modelo de O&P refina aún más el análisis respecto al de D&N añadiendo a la discusión la influencia de la deflexión instrumental (“frame compliance”) y el área real de contacto para pequeñas penetraciones del indentador. Para calibrar ambos efectos se deben realizar medidas en un material de referencia con un módulo elástico constante y que no presente apilamiento en el borde de las huellas.

La forma de modelizar tanto la deflexión instrumental como la de la muestra es considerar que ambos elementos son dos muelles en serie:

$$C = C_s + C_f \quad (1.16)$$

donde  $C$  es la deflexión total medida,  $C_s$  la de la muestra y  $C_f$  la instrumental. Dado que la deflexión de la muestra durante un contacto elástico viene determinada por la inversa de la rigidez de contacto,  $S$ , podemos combinar las ecuaciones 1.12 y 1.16 de la siguiente forma:

$$C = \frac{1}{S} = \frac{1}{2\beta E_r} \left( \frac{\pi}{A_c} \right)^{1/2} + C_f \quad (1.17)$$

Realizando varias indentaciones de gran tamaño sobre un material de referencia de módulo constante, es posible establecer una relación lineal de  $C$  frente a  $A_c^{-1/2}$ , de cuya intersección con el eje de ordenadas se obtiene una medida directa de  $C_f$ , y de la pendiente, el valor de  $E_r$ . Medidas adicionales, esta vez empleando indentaciones de pequeño tamaño, permiten detectar desviaciones sobre la dependencia lineal de  $C$  vs.  $A_c^{-1/2}$ , debidas a imperfecciones en la forma del indentador (por ejemplo: el embotamiento de la punta).

Se debe, a continuación, asumir una expresión para el área de contacto del tipo:

$$A_c(h_c) = 24.5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots \quad (1.18)$$

en la que el primer término hace referencia a un indentador con geometría Berkovich perfecta y el resto de términos son correcciones que describen las peculiaridades del indentador real.

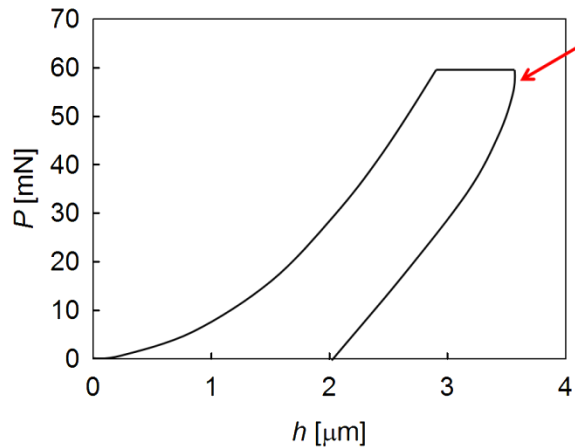
Una vez llegados a este punto, es necesario implementar un método iterativo que converja hacia valores de las constantes  $C_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) que optimicen la representación lineal de (1.17). Con ello se obtienen los valores de calibración de la deflexión

instrumental  $C_f$  y del área de contacto efectiva  $A_c(h_c)$  que propician la determinación de las propiedades mecánicas de los materiales objetos de estudio.

Para finalizar, hay que señalar que en determinados contextos surge la necesidad de recurrir a otras técnicas de medida de las propiedades mecánicas superficiales con una mayor resolución espacial o con una sensibilidad optimizada para detectar la superficie de materiales blandos, como es el caso de la microscopía de fuerzas atómicas. Como contrapartida, la técnica de nanoindentación por microscopía de fuerzas atómicas (“atomic force microscopy”, AFM) es mucho más laboriosa, ya que es más susceptible de sufrir errores instrumentales y de calibración <sup>12,45</sup>. En indentación instrumentada, la calibración del área de la punta del indentador es un protocolo maduro, totalmente integrado en el entorno del instrumento. Además, la gran durabilidad de este tipo de indentadores evita la necesidad de recurrir a re-calibraciones continuas, como ocurre con las puntas de los AFM, que se consumen con facilidad <sup>46</sup>. Algo similar ocurre con la calibración de la constante del muelle en las puntas de AFM; a pesar de que existen varios métodos para determinar su valor <sup>46,47</sup>, ninguno de ellos es óptimo, y es necesario proceder a su calibración cada vez que se utiliza una punta diferente. Todos estos aspectos sugieren que es preferible la medida de las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos a través de la nanoindentación, siempre que el material no sea excesivamente viscoso o se necesite una resolución espacial superior a la proporcionada por el instrumento.

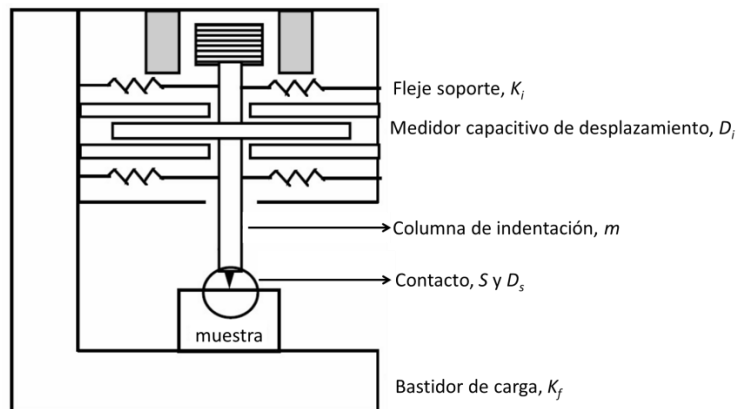
#### 1.4.2 Método dinámico

Todas las ecuaciones anteriormente propuestas sólo son válidas de forma rigurosa cuando las propiedades del material no dependen del tiempo <sup>42</sup>. Los polímeros presentan, en general, un comportamiento viscoelástico y viscoplástico. Es decir, expresan propiedades viscosas, dependientes del tiempo, que varían con parámetros como la frecuencia y la velocidad de deformación de la fuerza aplicada. Por este motivo, en general, no cumplen con la premisa de comportamiento puramente elástico para el punto inicial de descarga, y es muy frecuente la aparición de una “nariz” al inicio de la curva de descarga (figura 1.9). Este fenómeno es debido a la fluencia del material y, aunque es menos acusado a velocidades de descarga elevadas y en combinación con periodos de carga constante antes de la descarga <sup>48</sup>, introduce errores muy significativos en el cálculo de  $S$  mediante O&P.



**Figura 1.9** Curva de carga y descarga en función de la penetración para una muestra polimérica. Aparición de la “nariz” característica en el inicio de la descarga señalada con una flecha.

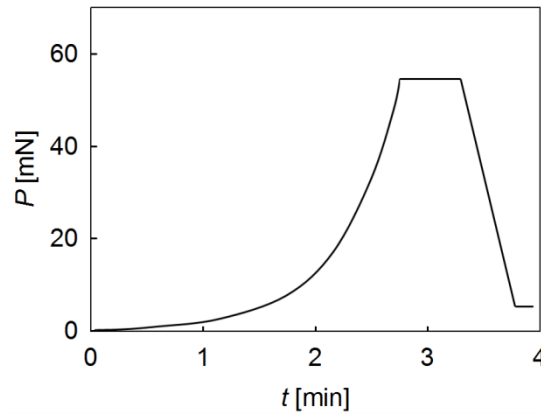
En las últimas décadas se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar un método que consiga salvar estas dificultades y que proporcione información válida sobre propiedades mecánicas de polímeros dependientes del tiempo. Una de las soluciones más extendidas es el método de medida continua de la rigidez o CSM<sup>®</sup> (“continuous stiffness measurement”).



**Figura 1.10** Modelo esquemático del cabezal de un indentador.

La figura 1.10 muestra un modelo esquemático del cabezal de un indentador. Un experimento de nanoindentación típico comprende la aproximación del indentador a la superficie de la muestra, el contacto entre ambos y la aplicación gradual de una carga sobre el material hasta alcanzar una carga máxima o una penetración máxima. A

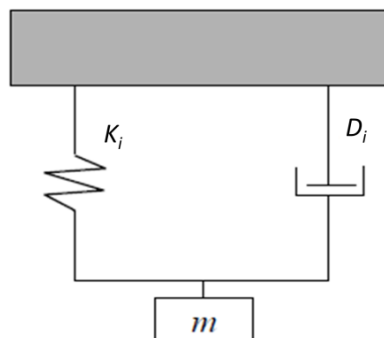
continuación, esta fuerza máxima aplicada se mantiene constante durante un periodo de tiempo antes de ser retirada. En último lugar, cuando se llega a aproximadamente un 10% de la carga máxima, la carga aplicada se mantiene constante para evaluar la deriva térmica del material. La figura 1.11 muestra la curva característica, carga frente al tiempo, durante el experimento de nanoindentación descrito.



**Figura 1.11** Curva de carga frente al tiempo durante un experimento de nanoindentación.

El método CSM posibilita la determinación de la rigidez de contacto  $S$  del material de forma continua, en función de la penetración, gracias a la superposición de una pequeña oscilación de amplitud constante sobre la carga semi-estática que se incrementa de forma progresiva en el primer tramo de la figura 1.11. Esta pequeña carga oscilatoria tiene una amplitud,  $z_0$ , de unos pocos nanómetros, una frecuencia  $\omega$  y una amplitud de la fuerza aplicada,  $F_0$ .

La hipótesis básica de este método es que el indentador, diseñado para tener libertad de movimiento sólo en el eje vertical  $z$ , se comporta como un oscilador armónico simple <sup>49,50</sup> (figura 1.12).



**Figura 1.12** Esquema representativo de un oscilador armónico simple como modelo de un indentador.

Un oscilador armónico simple se compone de un muelle de rigidez  $K$ , una masa  $m$  y un amortiguador cuyo coeficiente de amortiguación es  $D$ . Si el sistema está siendo excitado por una fuerza:

$$F(t) = F_0 e^{i\omega t} \quad (1.19)$$

La respuesta en el desplazamiento  $z$  es del tipo:

$$z(t) = z_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (1.20)$$

donde  $\phi$  es el ángulo de desfase entre la fuerza aplicada y la respuesta del sistema.

La ecuación diferencial del movimiento del modelo de indentador de la figura 1.12 es:

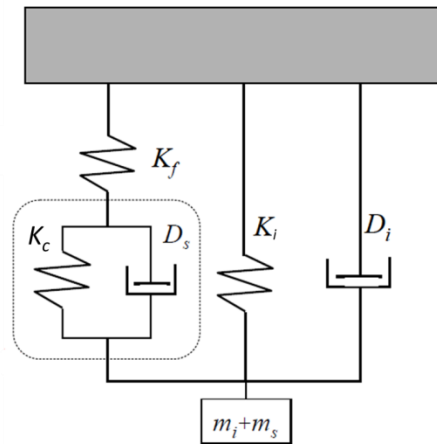
$$m\ddot{z}(t) + D_i \dot{z}(t) + K_i z(t) = F(t) \quad (1.21)$$

Derivando dos veces la ecuación 1.20 y substituyendo, junto con 1.19, en 1.21<sup>50</sup> y considerando su parte real después de aplicar la fórmula de Euler, se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{z_0}{F_0} = \frac{1}{\sqrt{(K_i - m\omega^2)^2 + (D_i\omega)^2}} \quad (1.22)$$

Los valores de  $D_i$  y  $K_i$  pueden calcularse a través de una adecuada calibración. Por regla general, estos datos son proporcionados por el fabricante cuando se realiza la calibración inicial del instrumento<sup>49,50</sup>.

Ahora tomando en consideración tanto el indentador como el contacto indentador/muestra, el esquema de la figura 1.12 evoluciona al de la 1.13.



**Figura 1.13 Esquema representativo del contacto entre el indentador y la muestra.**



En este nuevo modelo, es necesario tener en cuenta la masa de la muestra,  $m_s$ , y la masa del indentador,  $m_i$ , aunque ésta última es despreciable respecto de la primera. Siguiendo un desarrollo similar al descrito anteriormente y tomando la componente real de la expresión resultante, es posible obtener la expresión para la rigidez de contacto como <sup>50</sup>:

$$K_c = S = \left[ \frac{1}{\frac{F_0}{z_0} \cos \phi - (K_i - m\omega^2)} - \frac{1}{K_f} \right]^{-1} \quad (1.23)$$

Se puede comprobar que todas las variables que intervienen en esta ecuación son constantes o datos conocidos, a excepción del ángulo de desfase, a partir del cual es posible obtener una medida de  $S$  de manera continua. Estos valores de  $S$  se introducen en la ecuación 1.14 para obtener  $h_c$  y de ahí calcular el área de contacto mediante 1.18.

De la misma forma, utilizando la componente imaginaria, queda definido el producto entre el coeficiente de amortiguación,  $D_s$ , y la frecuencia,  $\omega$ , como:

$$\omega D_s = \left[ \frac{F_0}{z_0} \right] \sin \phi - \omega D_i \quad (1.24)$$

Finalmente,  $S$  y  $\omega D_s$ , pueden relacionarse con el módulo de almacenamiento,  $E'$ , y de pérdida,  $E''$ , respectivamente, a través de la ecuación 1.12, y asumiendo una correspondencia elástica-viscoelástica del material investigado <sup>49</sup>:

$$E' = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta\sqrt{A_c}} (1 - \nu^2) \quad (1.25)$$

$$E'' = \frac{\sqrt{\pi} D_s \omega}{2\beta\sqrt{A_c}} (1 - \nu^2) \quad (1.26)$$

El módulo complejo  $E^*$  se define como:

$$E^* = E' + iE'' \quad (1.27)$$

$E'$  da idea de la capacidad del material para almacenar energía, mientras que  $E''$  representa su capacidad para disiparla.

El factor de pérdida,  $\tan \phi$ , queda definido como la razón entre el módulo de pérdida y de almacenamiento y se expresa como:

$$\tan \phi = \frac{E''}{E'} = \frac{D_s \omega}{S} \quad (1.28)$$

### 1.4.3 Influencia de la velocidad de deformación

Estudios anteriores han señalado que la dureza de un material depende de la velocidad de deformación utilizada <sup>51</sup>. Lucas *et al.* pusieron de manifiesto que una aplicación lineal de la carga durante un experimento de nanoindentación produce una disminución progresiva de la velocidad de deformación durante el ciclo de carga y, por tanto, la medida de la dureza no es constante con la penetración.

El método para conseguir realizar experimentos de nanoindentación a velocidad de deformación constante se puede deducir a partir de la definición de dureza  $H$  (1.6). Derivando esta expresión en función del tiempo y considerando que el área  $A_c = C h^2$ , siendo  $C$  una constante, se obtiene:

$$\frac{dP}{dt} = C \left( 2h \frac{dh}{dt} H + \frac{dH}{dt} h^2 \right) \quad (1.29)$$

Si  $H$  no debe variar, su derivada en función del tiempo se anula, con lo que el segundo término de 1.29 se puede despreciar e introduciendo la definición inicial de  $H$  (1.6), se concluye que:

$$\frac{\dot{h}}{h} \sim \frac{\dot{P}}{P} \quad (1.30)$$

donde  $\dot{h} = dh/dt$  y  $\dot{P} = dP/dt$ . Ahora bien, el primer término de 1.30 se puede identificar, como la velocidad de deformación en indentación  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ . Es decir;

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{\dot{h}}{h} \quad (1.31)$$

Así pues, de 1.30 y 1.31 se concluye que la velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}$  constante equivale a controlar la carga  $P$ , de modo que su velocidad de aplicación sea proporcional a su valor en cada punto <sup>44,50</sup>, lo cual se traduce en una aplicación de la carga de manera exponencial con el tiempo (figura 1.11).

## 1.5 Correlación de las propiedades mecánicas y la nanoestructura

Las propiedades mecánicas de los polímeros vienen determinadas por su nanoestructura, de ahí, que un pequeño cambio en ella, se traduzca en una variación significativa en su comportamiento mecánico. Las observaciones experimentales han permitido establecer relaciones empíricas entre las propiedades mecánicas de los materiales, como la dureza, y parámetros estructurales, como la cristalinidad y el tamaño de cristal. Por ejemplo, para la dureza de un polímero semicristalino, se ha podido inferir la siguiente ley aditiva <sup>52,53</sup>:

$$H = H_c X_c + H_a (1 - X_c) \quad (1.32)$$

donde  $X_c$  representa la cristalinidad de la muestra y  $H_c$  y  $H_a$  la dureza promedio de las fases cristalina y amorfa, respectivamente. Además, se ha propuesto que el módulo puede seguir una tendencia similar <sup>54</sup>. Asimismo, la dureza de las regiones cristalinas depende del grosor de los cristales,  $l_c$ , de acuerdo a la siguiente expresión <sup>52</sup>:

$$H_c = \frac{H_c^\infty}{1 + \frac{b}{l_c}} \quad (1.33)$$

En esta ecuación,  $H_c^\infty$  es la dureza de un cristal infinito y  $b$  es un parámetro relacionado con la energía libre de la superficie del cristal,  $\sigma_e$ , y la energía requerida para deformarlo plásticamente,  $\Delta h$ , a través de un gran número de planos de cizalla ( $b = 2\sigma_e/\Delta h$ ).  $H_c^\infty$  está muy vinculado con la densidad de empaquetamiento de las cadenas en el cristal y representa el límite superior de dureza que podría alcanzar dicho material. Por tanto,  $H_c^\infty$  determina en gran medida el rango de valores que puede mostrar un compuesto, como señalan algunos trabajos <sup>53</sup>.

Se han propuesto otras leyes aditivas para acotar de forma aproximada las propiedades mecánicas de materiales compuestos poliméricos. La ley de mezclas Voigt-Reuss <sup>55</sup> establece los límites superiores e inferiores del módulo de un material compuesto. El modelo de Voigt (ecuación 1.34) asume un comportamiento puramente elástico para una deformación constante usando un modelo paralelo, mientras que Reuss desarrolla un modelo en serie para carga constante (ecuación 1.35):

$$E_c = v_m E_m + v_r E_r \quad (1.34)$$

$$E_c^{-1} = v_m E_m^{-1} + v_r E_r^{-1} \quad (1.35)$$

donde  $v$  representa la fracción volumétrica de cada uno de los componentes y los subíndices  $c$ ,  $m$  y  $r$  hacen referencia al material compuesto, la matriz y el refuerzo, respectivamente. Estas mismas expresiones pueden utilizarse para materiales viscoelásticos como los polímeros utilizando los componentes complejos del módulo <sup>12</sup>.

## 1.6 Objetivos

Esta tesis aborda el estudio de compuestos poliméricos basados en grafeno. Las matrices poliméricas que se proponen tiene carácter termoplástico: iPP y una poli(éter-éter-cetona) (PEEK), y elastomérico: el copolímero en bloque de poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno) (SEBS). El nanorrefuerzo consiste en grafeno, modificado a través de estrategias específicas para conseguir una dispersión adecuada en la matriz. Todos los materiales tienen niveles de conductividad significativos para pequeñas concentraciones de grafeno, y la combinación de estas propiedades con unas buenas prestaciones mecánicas expandiría enormemente sus aplicaciones en áreas de la aeronáutica, la automoción y la electromecánica.

Por tanto, el objetivo general de esta tesis doctoral es el estudio de las propiedades mecánicas de materiales compuestos poliméricos basados en grafeno y su relación con la nanoestructura. Para ello, es de especial relevancia el uso de la técnica de nanoindentación. En determinadas ocasiones, cuando los materiales a estudiar sean excesivamente blandos o la resolución espacial del nanodurómetro insuficiente, se contemplará utilizar la técnica de microscopía de fuerzas atómicas como nanoindentador. Para el estudio de la nanoestructura, se propone emplear difracción de rayos X, utilizando fuentes de radiación a nivel de laboratorio en los experimentos a ángulos grandes (WAXD), y recurriendo a fuentes de radiación sincrotrón para experimentos de SAXS en tiempo real a diferentes temperaturas.

En este contexto, los objetivos específicos iniciales de este trabajo se plantearon en los siguientes términos:

1. Estudio de las propiedades mecánicas (módulo de indentación y dureza) de matrices poliméricas de iPP y PEEK reforzadas con grafeno, y su correlación con la

nanoestructura. En especial, se presente evaluar la importancia de la modificación de grafeno. Por un lado, se analizarán los cambios en las propiedades mecánicas en función de la penetración del indentador en la superficie de las muestras y se relacionará con los estudios morfológicos sobre la distribución homogénea de la carga a través del espesor del material. Para penetraciones mayores (del orden de las pocas micras), se examinará la mejora mecánica debida a la gradual incorporación del grafeno. El estudio por rayos X de estos materiales permitirá conocer si estos incrementos en las propiedades mecánicas se deben al refuerzo propio de la carga o a los cambios en la nanoestructura de la matriz.

2. Para compuestos jerárquicos multilaminares, que alternan tejido de fibra de carbono con las películas de iPP y PEEK reforzadas con grafeno, se propone el mapeado de las propiedades cuasi-estáticas locales. Se realizará un barrido en la sección transversal de las muestras con objeto de identificar las propiedades de cada componente y, lo que es más importante, de las propiedades de sus interfaces e interfases. Finalmente, se buscará establecer una relación entre estos resultados y el estudio de la nanoestructura de la matriz polimérica.

3. Para un material jerárquico autoensamblado como el P(3HB-co-3HV), se plantea el estudio de las propiedades mecánicas locales (módulo de indentación y dureza) de esferulitas bandeadas. La nanoindentación se propone como una técnica idónea para resolver espacialmente las propiedades mecánicas de las crestas y valles de las que se compone este material. El estudio incluye la correspondencia entre los resultados de nanoindentación y la morfología determinada mediante microscopía óptica y AFM.

4. Aplicación de un procedimiento novedoso para extraer los valores del módulo de almacenamiento y de pérdida para materiales blandos. Se espera que los copolímeros en bloque de SEBS reforzados con grafeno presenten un marcado carácter viscoelástico y valores pequeños de módulo de indentación ( $E < 1$  GPa). Por este motivo, los experimentos de nanoindentación requerirán una aproximación específica, investigando la variación de  $E'$  y  $E''$  en función de la frecuencia. Adicionalmente, se propondrá la medida de propiedades mecánicas a nivel local en función del contenido en grafeno con el uso de AFM. El estudio de la nanoestructura del SEBS y sus nanocompuestos se llevará a cabo con SAXS y AFM, analizando los posibles cambios en el tamaño y morfología de los dominios en función del contenido y el tipo de grafeno.

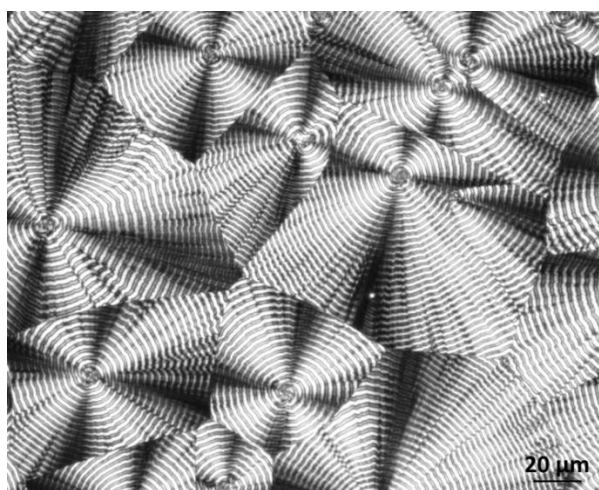
## 2. Materiales

---

### 2.1 Polímeros naturales: P(3HB-co-3HV)

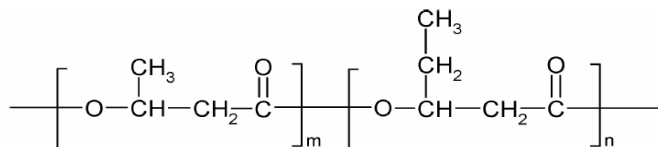
Los homopolímeros poli(hidroxibutirato), P(3HB), y poli(hidroxivalerato), P(3HV), así como el copolímero al azar P(3HB-co-3HV), son poliésteres de origen natural, obtenidos a partir de determinados microorganismos, que destacan por su biodegradabilidad y biocompatibilidad <sup>56-58</sup>. El homopolímero P(3HB) tiene el inconveniente de sufrir un rápido proceso de envejecimiento físico que limita sus aplicaciones <sup>59</sup>. En cambio, el copolímero con polihidroxivalerato, P(3HB-co-3HV), es capaz de mantener su estabilidad mecánica durante un periodo más largo, en condiciones normales de almacenamiento <sup>60</sup>.

El P(3HB-co-3HV) puede cristalizar formando esferulitas bandeadas en un amplio rango de temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 150 °C aproximadamente). Un ejemplo de este tipo de esferulitas se muestra en la figura 2.1. El radio de las esferulitas va desde unas pocas hasta unas decenas de micras. Los procesos de cristalización, así como la morfología y la estructura cristalina de este copolímero han sido ampliamente estudiados en la literatura <sup>56,57</sup>.



**Figura 2.1** Micrografía óptica de una muestra de P(3HB-co-3HV) cristalizada a  $T_c = 65\text{ °C}$  durante 120 min.

El material empleado en esta tesis contiene un 12 mol% de HV y fue suministrado por Sigma Aldrich (Ref. 403121). En la figura 2.2 se puede ver la unidad monomérica de este biopolímero. La temperatura de fusión del material,  $T_m$ , fue determinada mediante calorimetría diferencial de barrido y resultó ser de 155 °C.

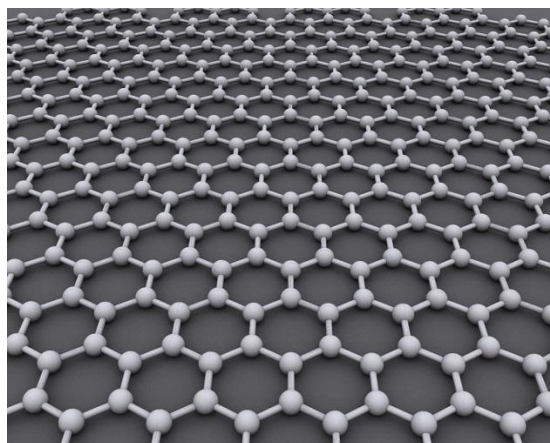


**Figura 2.2 Unidad monomérica del P(3HB-co-3HV).**

Las muestras investigadas se prepararon fundiendo, en primer lugar, el polvo de partida durante dos minutos entre dos portamuestras de vidrio a 175 °C, a la vez que se ejercía una ligera presión. A continuación, las muestras se cristalizaron durante 2 horas en una placa de calentamiento Mettler Toledo a dos temperaturas,  $T_c = 60$  y  $65$  °C, comprendidas entre la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y  $T_m$ . El espesor final de las películas obtenidas osciló entre 8 y 150  $\mu\text{m}$ .

## 2.2 Grafeno

El grafeno es una sustancia compuesta por átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal plana formando láminas de espesor atómico. Los átomos de carbono se unen a sus vecinos a través de enlaces covalentes con una hibridación de tipo  $\text{sp}^2$ . La estructura de este material, en forma de panal de abejas, es de sobra conocida y le confiere unas características extraordinarias, tales como propiedades mecánicas muy elevadas o conductividades eléctricas y térmicas sobresalientes <sup>21</sup>. En la figura 2.3 se puede ver una representación artística de una lámina de grafeno.



**Figura 2.3 Representación artística de una lámina de grafeno compuesta por átomos de carbono en una estructura hexagonal.**

Existe una gran diversidad de procedimientos para la obtención de grafeno como, por ejemplo, el tratamiento térmico del carburo de silicio, la exfoliación de grafito en fase líquida, la deposición química en fase de vapor (CVD) o la reducción del óxido de grafeno. La elección de un sistema de obtención u otro viene determinada por las aplicaciones finales del grafeno. Por ejemplo, el CVD es un método conveniente cuando se busca conseguir grafeno de calidad y pureza, que compense su alto coste y bajos rendimientos. Por el contrario, la reducción del óxido de grafeno es un proceso fácilmente escalable, con buenos rendimientos y costes moderados, pero la calidad del material producido no siempre puede satisfacer los requerimientos de ciertas aplicaciones <sup>23</sup>.

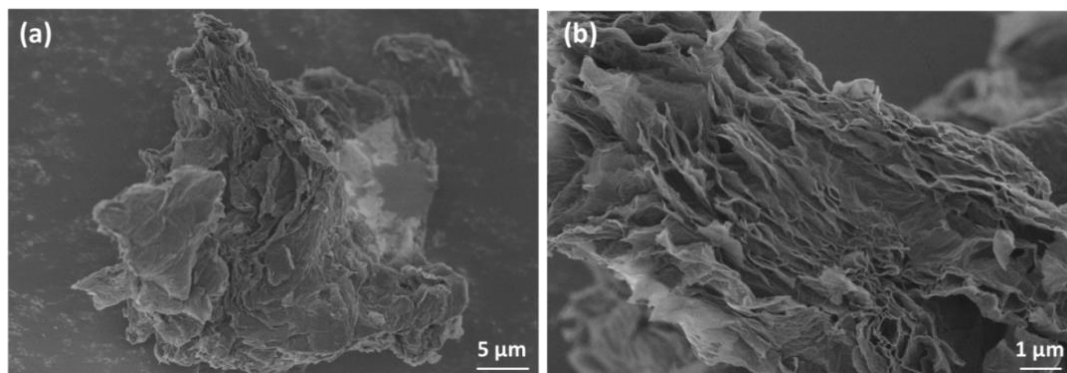
El grafeno puede combinarse con otros materiales a modo de refuerzo, mejorando de esta manera las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de la matriz que lo contiene <sup>21</sup>. En los compuestos reforzados con grafeno, el término grafeno en sentido amplio suele referirse a un apilamiento de como máximo 10 láminas de un material bidimensional (2D), que puede integrar varias formas modificadas de grafeno (G) como GO y RGO <sup>25</sup>.

Los materiales compuestos que incluyen grafeno no siempre necesitan un refuerzo de gran pureza o que esté constituido por láminas individuales exfoliadas. De hecho, varios estudios han demostrado que la inclusión de apilamientos de varias láminas de grafeno o de grafito da lugar a refuerzos muy significativos <sup>61</sup>, con la condición de que estas láminas o cúmulo de láminas tengan unas dimensiones laterales mayores de 10  $\mu\text{m}$  <sup>62</sup>.



El grafeno comercial que suele usarse como nanorrefuerzo de matrices poliméricas se obtiene comúnmente a partir del óxido de grafeno reducido térmicamente. En esta tesis doctoral, se ha contado con dos tipos diferentes de grafenos comerciales. El grafeno usado para los nanocompuestos con SEBS fue suministrado por Angstrom Materials (Ref: N002-PDR), que refiere un número medio de 3 capas, un espesor inferior a 1 nm y un contenido en oxígeno  $\leq 2.5\%$  en peso, con unas dimensiones laterales mínimas de 10  $\mu\text{m}$ .

Para elaborar los nanocompuestos con matrices termoplásticas se utilizó grafeno de la compañía Avanzare Nanotechnology (Ref: av-40-1-2,5), con las siguientes características: dimensiones laterales,  $22 \pm 5 \mu\text{m} \times 9 \pm 2 \mu\text{m}$ , número de láminas, 1 o 2, y contenido en oxígeno,  $\leq 2.5\%$  en peso. La figura 2.4 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (“scanning electron microscopy”, SEM) de una muestra de grafeno pulverulento.



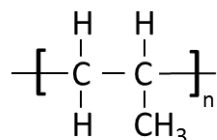
**Figura 2.4** Imágenes SEM a dos escalas distintas de una muestra de grafeno pulverulento depositado sobre un portamuestras utilizando cinta adhesiva de carbono.

## 2.3 Materiales compuestos de matriz termoplástica y grafeno

Se han estudiado dos series de materiales compuestos con grafeno utilizando como matriz polimérica termoplástica el iPP y la PEEK. Estos materiales compuestos fueron preparados por el grupo de la Prof. Marián Gómez Fatou del ICTP-CSIC.

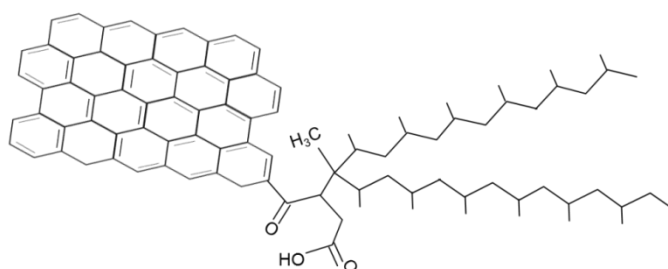
### 2.3.1 Matriz de iPP

El iPP suministrado por Repsol (España) presenta un 95% de isotacticidad y un peso molecular promedio, medido por viscosidad, de 179.000 g/mol. La polidispersidad,  $M_w/M_n$ , es 4.77. La unidad monomérica de este polímero puede verse en la figura 2.5.



**Figura 2.5 Unidad monomérica del polipropileno.**

Con el fin de mejorar la dispersión del nanorrefuerzo en iPP, el grafeno fue modificado a través de una acilación de Friedel-Crafts con anhídrido maleico (Sigma Aldrich) <sup>37,63</sup>. El objetivo fue anclar covalentemente cadenas cortas de polipropileno (PP) de bajo peso molecular, que poseen un grupo anhídrido maleico en un extremo, a la superficie del grafeno. Ello supone aumentar la afinidad química entre la matriz y el refuerzo modificado. En la figura 2.6 puede verse un esquema del grafeno modificado químicamente, que está compuesto por un 77 % en peso de grafeno y ha sido denominado G-PP. A partir de esta nomenclatura, los nanocompuestos reforzados con G-PP han sido nombrados G-PP/iPP.



**Figura 2.6 Representación esquemática de cadenas de bajo peso molecular de polipropileno ancladas a la superficie del grafeno.**

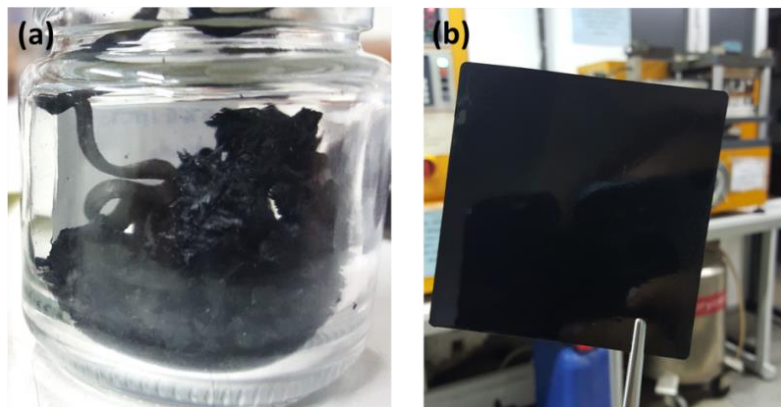
Con objeto de establecer una comparación, el iPP también fue reforzado con grafeno comercial sin ningún tipo de modificación (G/iPP). En la tabla 2.1 se recoge un resumen de todos los materiales poliméricos con matriz de iPP que se han investigado.

**Tabla 2.1 Denominación de las muestras de iPP con grafeno.**

<b>Muestra</b>	<b>Contenido de grafeno* (% peso)</b>	<b>Contenido de grafeno (% vol.)</b>
<b>iPP</b>	-	-
<b>G/iPP1</b>	2.2	0.9
<b>G/iPP2</b>	3.9	1.6
<b>G/iPP3</b>	4.6	1.9
<b>G/iPP4</b>	6.1	2.6
<b>G-PP/iPP1</b>	2.0	0.8
<b>G-PP/iPP2</b>	3.6	1.5
<b>G-PP/iPP3</b>	4.6	1.9

\*Medido por TGA como residuo después de calentar hasta 800 °C.

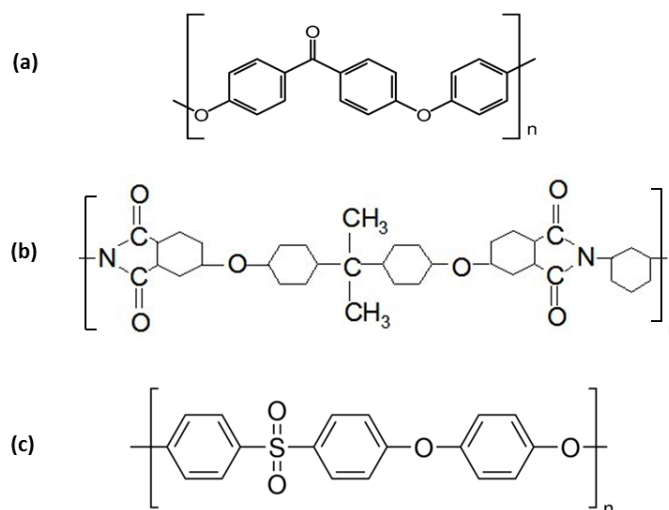
Para el proceso de preparación de un nanocompuesto, el refuerzo, bien el grafeno original, G, o el grafeno modificado, G-PP, se mezcla con el polímero iPP en dos etapas: la primera, en disolución y la segunda, por extrusión a 210 °C durante 5 minutos. El material que se obtuvo del proceso de extrusión puede verse en la figura 2.7a. Este material fue posteriormente prensado en caliente para preparar las películas de nanocompuestos con un espesor de 0.5 mm (figura 2.7b).



**Figura 2.7 (a) Aspecto del polímero iPP con grafeno a la salida de la extrusora antes de ser prensado. (b) Lámina de  $8 \times 8 \text{ cm}^2$  y 0.5 mm de espesor de iPP con grafeno después de ser prensada.**

### **2.3.2 Matriz de PEEK**

El PEEK utilizado tiene un peso molecular promedio de 40.000 g/mol y fue suministrado por Victrex plc, Gran Bretaña. La figura 2.8a representa la unidad monomérica de este compuesto.



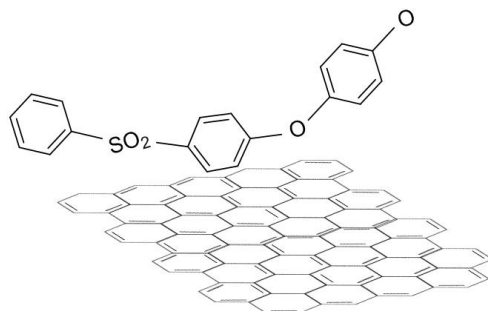
**Figura 2.8 Unidades monoméricas del PEEK (a), PEI (b) y PEES (c).**

En primer lugar, el polímero de partida fue reforzado con grafeno comercial (Avanzare Nanotechnology) para tener un nanocompuesto de referencia. Además, se exploraron otras rutas para mejorar la dispersión del grafeno en el polímero mediante la mezcla de la carga con agentes compatibilizantes afines al PEEK y solubles a disolventes orgánicos <sup>64</sup>:

- GsPEEK: Resultado de la mezcla de grafeno y PEEK sulfonado parcialmente.
- GPEI: Dispersión de grafeno en poli(éter-imida) (PEI) (figura 2.8b).
- GPEES: Dispersión en poli(éter-éter-sulfona) (PEES) (figura 2.8c). En la figura 2.9 puede verse, como ejemplo, un esquema representativo de la interacción del PEES con el grafeno.

Las mezclas de grafeno con sPEEK, PEI y PEES tienen aproximadamente un 50% en peso de grafeno y un 50% en peso de polímero. Las proporciones exactas y nomenclatura de estas mezclas (llamadas en adelante “refuerzos”) se presentan en la tabla 2.2. Cada una de estos refuerzos se incorporó al PEEK en diferentes proporciones, y el contenido final de grafeno en cada nanocompuesto queda reflejado en la tabla 2.2. Este contenido en grafeno sólo considera el porcentaje de grafeno del material, sin tener en cuenta el polímero con el que constituye el refuerzo (sPEEK, GPEI o GPEES). En la denominación de cada nanocompuesto, se ha indicado entre paréntesis el volumen de grafeno. Por ejemplo, la muestra con un 1.2% en volumen de grafeno con un refuerzo

tipo GPEI sería: PEEK/GPEI(1%). En total se han estudiado 16 nanocompuestos, además del PEEK inicial.



**Figura 2.9** Esquema representativo que ejemplifica la posible interacción de grupos de PEES con el grafeno.

**Tabla 2.2** Denominación y composición de los refuerzos con grafeno y de los nanocompuestos con matriz de PEEK obtenidos a partir de ellos. El contenido en grafeno de cada nanocompuesto se determinó en base a la composición del refuerzo y su proporción en el nanocompuesto.

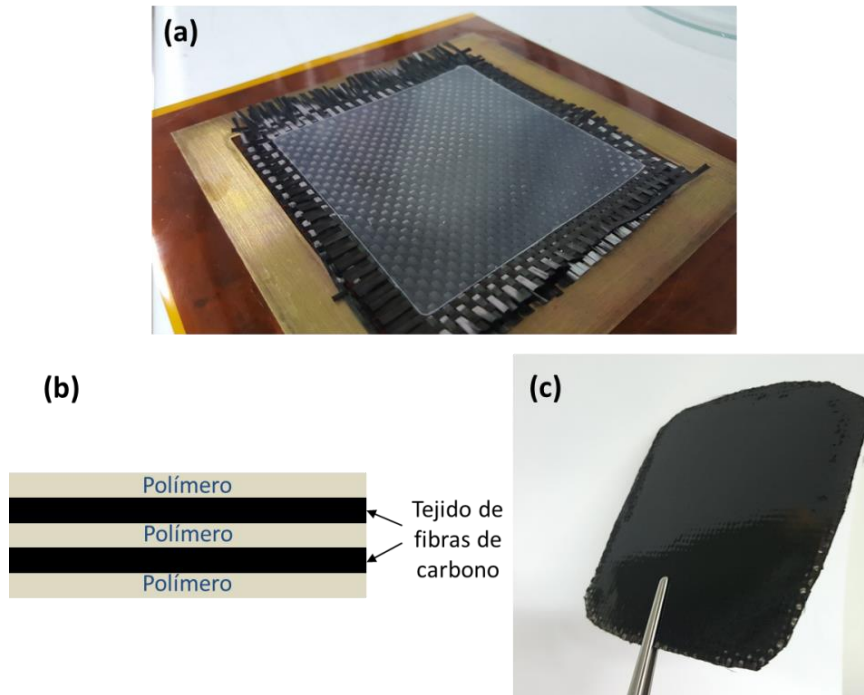
Refuerzo	Composición del refuerzo*		Muestra	Contenido en grafeno (% vol.)	Contenido en grafeno (% peso)
	Polímero (% peso)	Grafeno (% peso)			
-	-	-	PEEK	-	-
<b>G</b>	-	100	PEEK/G(1%)	1.2	2
			PEEK/G(2%)	1.8	3
			PEEK/G(2.4%)	2.4	4
			PEEK/G(3%)	3.1	5
<b>GPEI</b>	55	45	PEEK/GPEI(1%)	1.2	2
			PEEK/GPEI(2%)	1.8	3
			PEEK/GPEI(2.4%)	2.4	4
			PEEK/GPEI(3%)	3.1	5
<b>GPEES</b>	46	54	PEEK/GPEES(1%)	1.2	2
			PEEK/GPEES(2%)	1.8	3
			PEEK/GPEES(2.4%)	2.4	4
			PEEK/GPEES(3%)	3.1	5
<b>GsPEEK</b>	55	45	PEEK/GsPEEK(1%)	1.2	2
			PEEK/GsPEEK(2%)	1.8	3
			PEEK/GsPEEK(2.4%)	2.4	4
			PEEK/GsPEEK(3%)	3.1	5

\*Medido por TGA como residuo después de calentar hasta 800 °C.

Para la obtención de los materiales en forma de película, las mezclas de PEEK a diferentes concentraciones fueron extruidas a temperaturas cercanas a los 400 °C. A

continuación, las muestras se prensaron utilizando un equipamiento para alta temperatura y presión disponible en la Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC) del Grupo AIRBUS.

### 2.3.3 Materiales jerárquicos con fibra de carbono



**Figura 2.10 (a) Disposición inicial de tres láminas de iPP alternando con dos láminas de tejido de fibras de carbono antes de ser prensados. (b) Esquema representativo de la distribución del polímero y del tejido de fibras de carbono en un laminado. (c) Resultado final del proceso de prensado.**

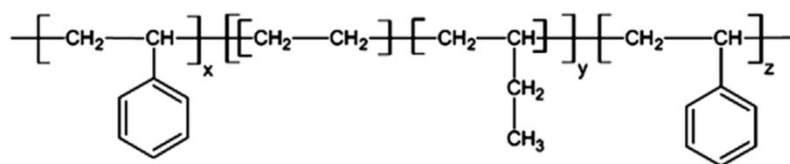
Los materiales jerárquicos con fibra de carbono (CF) están compuestos por una alternancia de láminas de polímero y de tejido de fibras de carbono. Para la preparación de estos laminados es necesario preparar, en primer lugar, las láminas de polímero, iPP o PEEK (reforzado con grafeno o sin reforzar), como se ha descrito en los dos apartados anteriores (2.3.1 y 2.3.2). Las fibras de carbono tienen un diámetro aproximado de  $7\text{ }\mu\text{m}$  y están agrupadas en haces que se entrecruzan perpendicularmente.

En la figura 2.10a pueden verse las láminas de PP y CF antes de ser prensadas. La sección lateral de un laminado de PP posee tres láminas de PP y dos de CF (figura 2.10b) y el resultado final tras el prensado se ilustra en la figura 2.10c. Sus dimensiones aproximadas son de  $8 \times 8\text{ cm}^2$  y un espesor de 0.8 mm.

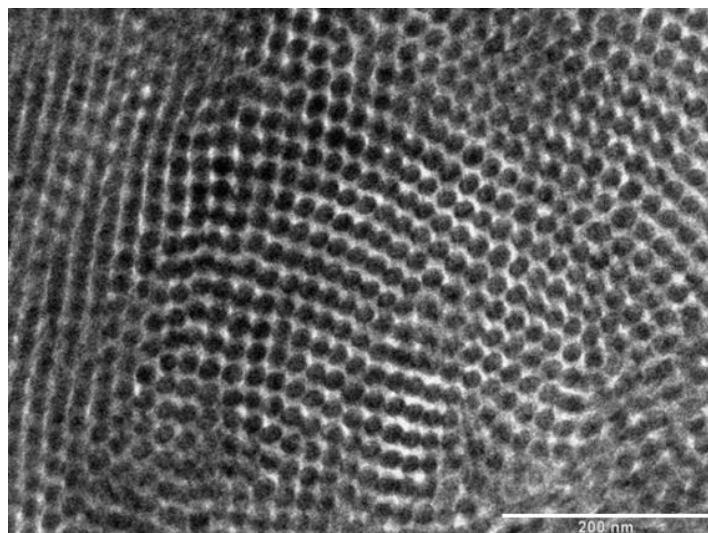
Por otro lado, la preparación de los laminados de PEEK y CF sigue un esquema similar, pero en este caso, los laminados están formados por 10 láminas de polímero y 9 de fibra de carbono dispuestas de manera alterna. Cada uno de estos laminados tiene unas dimensiones aproximadas de  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  y un espesor de 2 mm. El prensado de los laminados de PEEK se realizó en las instalaciones de FIDAMC.

## 2.4 Materiales compuestos de matriz elastomérica y grafeno

El copolímero en bloque SEBS es un elastómero termoplástico y su unidad monomérica puede verse en la figura 2.11. El polímero de partida fue suministrado por Dynasol (Madrid, España) y contiene un 30 % en peso de bloques de estireno. El peso molecular promedio,  $M_w = 85.000 \text{ g/mol}$ , y el índice de polidispersidad  $M_w/M_n = 1.45$  fueron determinados por cromatografía por permeación en gel (GPC). El SEBS se caracteriza por tener una fase estirénica formada por dominios rígidos ( $T_g \approx 100 \text{ °C}$ ) y una fase etilénica (etileno y butileno) viscosa ( $T_g < 0 \text{ °C}$ )<sup>65,66</sup>. Ambas fases están segregadas creando una morfología interconectada de cilindros, esferas, láminas, etc., que depende de la proporción de las fases y de las condiciones de preparación<sup>66</sup>. La figura 2.12 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (“transmission electron microscopy”, TEM) para el SEBS empleado en esta tesis doctoral, donde aparece una morfología de cilindros de estireno (en negro) rodeada de fase etilénica (en tonos blancos). Puede apreciarse que la distancia entre cilindros es del orden de unas pocas decenas de nanómetros.



**Figura 2.11** Unidad monomérica del SEBS.

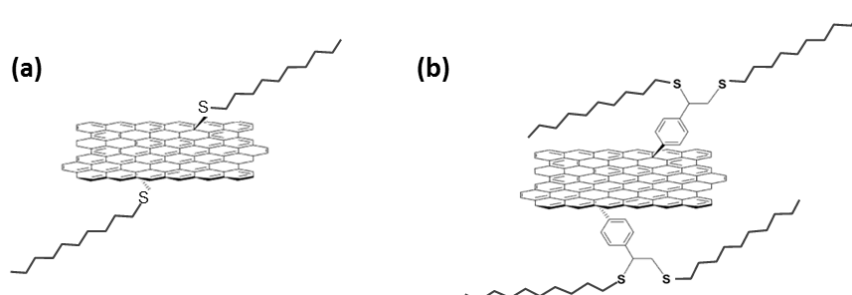


**Figura 2.12** Imagen TEM de una muestra de SEBS. La escala representa 200 nm.

Al igual que en los materiales anteriores, a fin de conseguir una óptima dispersión del grafeno en el polímero, la superficie del grafeno fue modificada. En este caso, se utilizaron reacciones “click”<sup>36</sup> para funcionalizar el grafeno por dos rutas diferentes.

Por un lado, se añadieron cadenas de polietileno de bajo peso molecular (PE) a la superficie del grafeno, creando un refuerzo que se denominó GPE<sup>65</sup>. El contenido en grafeno, medido por TGA, de este compuesto es del 82% en peso. Se incluye un esquema representativo de esta modificación en la figura 2.13a.

Por otro lado, el poliestireno (PS) se unió a la superficie del grafeno, creando un producto con un 50% en peso de grafeno, denominado GPS<sup>67</sup>. El esquema representativo de esta modificación se incluye en la figura 2.13b.



**Figura 2.13** Esquema representativo de la modificación del grafeno con cadenas de bajo peso molecular de: (a) polietileno y (b) de poliestireno.



Con estas dos modificaciones se ha pretendido mejorar la interacción del refuerzo con la parte etilénica y estirénica del polímero, respectivamente. En total, se han estudiado ocho nanocompuestos diferentes, que están reseñados en la tabla 2.3.

Los nanocompuestos se prepararon mezclando cantidades apropiadas de SEBS y grafeno modificado, GPE o GPS, en orto-dicloro-benceno (o-DCB). A partir de estas mezclas, se obtuvieron películas con un espesor promedio de  $\approx 500 \mu\text{m}$  por evaporación en vacío. Para los estudios por AFM (imagen y nanoindentación), fue necesario crear películas delgadas de un espesor de aproximadamente  $8 \mu\text{m}$  mediante depósito por goteo (“drop casting”) a partir de soluciones muy diluidas en o-DCB <sup>65,67</sup>.

**Tabla 2.3 Denominación, tipo de refuerzo y contenido en grafeno para los nanocompuestos de SEBS.**

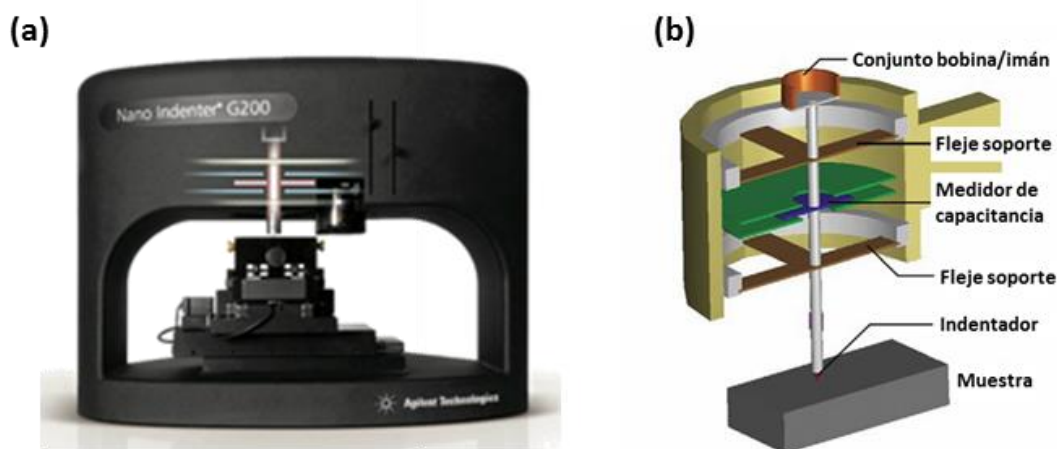
<b>Muestra</b>	<b>Refuerzo</b>	<b>Contenido en grafeno (% peso)</b>	<b>Contenido en grafeno (% vol.)</b>
<b>SEBS</b>	-	-	-
<b>03gpeSEBS</b>	GPE	0.8	0.3
<b>04gpeSEBS</b>	GPE	1.0	0.4
<b>1gpeSEBS</b>	GPE	1.6	0.7
<b>2gpeSEBS</b>	GPE	4.2	1.8
<b>05gpsSEBS</b>	GPS	1.1	0.5
<b>1gpsSEBS</b>	GPS	1.8	0.8
<b>2gpsSEBS</b>	GPS	3.5	1.5

## 3. Métodos

### 3.1 Indentación instrumentada

#### 3.1.1 Características específicas del nanodurómetro G200

Los experimentos de indentación instrumentada se han realizado con un nanodurómetro G200 (Keysight Tech., EE.UU.) (figura 3.1a). Este equipo dispone de dos cabezales con diferentes resoluciones. El cabezal XP es el estándar del instrumento y puede realizar medidas con fuerzas del orden de los mN. Este cabezal se ha utilizado tanto con una punta Berkovich, como con una cilíndrica plana. El otro cabezal disponible se denomina DCM (“dynamic contact module”) y sólo se ha utilizado con una punta Berkovich. El DCM puede aplicar fuerzas del orden de los  $\mu\text{N}$ , con una gran resolución, que alcanza los nN en fuerza y las milésimas de nm en desplazamiento (0.2 picómetros).



**Figura 3.1 (a) Imagen del nanodurómetro G200 y (b) esquema de sus componentes.**

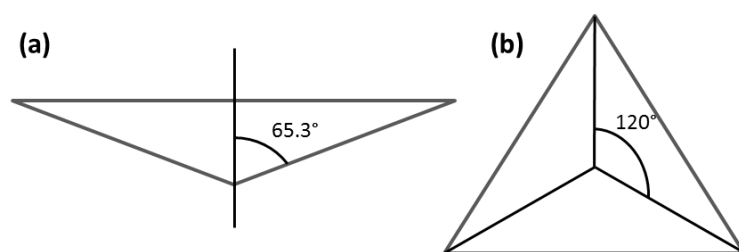
El nanodurómetro G200 se caracteriza por controlar la fuerza aplicada por medio de un sistema de activación electromagnético (figura 3.1b). Esto le proporciona una excelente precisión sobre la fuerza debido a la relación lineal existente entre la intensidad que recorre la bobina y la fuerza producida. Asimismo, se garantiza un rango de desplazamientos grande por la estabilidad que tiene el imán permanente a lo largo de

una distancia apreciable. Las dos ballestas o flejes que fijan la columna de indentación aseguran la estabilidad y la máxima rigidez lateral de modo que el conjunto solo tenga desplazamientos en el eje vertical  $z$  y pueda comportarse como un oscilador armónico simple. Por último, el medidor de capacitancia es el encargado de medir los desplazamientos producidos con una gran precisión.

### 3.1.2 Selección de la geometría del indentador

La selección adecuada de la geometría del indentador es uno de los factores claves en un experimento de nanoindentación. Como ya se ha expuesto en la introducción (apartado 1.4), las medidas tradicionales de microdureza utilizaban puntas Vickers, pirámides regulares de base cuadrangular. Sin embargo, la necesidad de realizar indentaciones cada vez más pequeñas favoreció el uso de geometrías Berkovich con base triangular.

En un indentador Berkovich, cada una de las caras forma un ángulo de  $65.3^\circ$  con la proyección ortogonal desde el vértice a la base (figura 3.2a), mientras que existe un ángulo de  $120^\circ$  entre cada una de las aristas de una cara (figura 3.2b). La relación entre el lado del triángulo,  $l$ , que surge de proyectar el área de contacto sobre la superficie inicial de la muestra, y  $h$  es:  $l = 7.53 h$ . La geometría afilada de este indentador favorece las deformaciones plásticas en la superficie de una muestra, tiene una buena resolución espacial y proporciona una medida precisa del módulo y la dureza. Sin embargo, resulta necesario realizar una calibración del área de contacto entre el indentador y el material.



**Figura 3.2 Características de la geometría Berkovich.**

La punta Berkovich se ha utilizado en esta tesis para la medida de propiedades mecánicas de nanocompuestos de matriz termoplástica (iPP y PEEK) y sus laminados

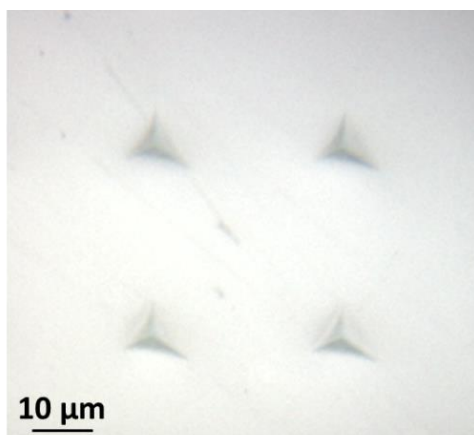
con CF. Además, esta geometría se ha empleado para los materiales jerárquicos de P(3HB-co-3HV).

Para los polímeros elastoméricos de SEBS y sus nanocompuestos con grafeno, se ha preferido utilizar una punta cilíndrica de base plana. La ventaja de utilizar un indentador plano es que se reduce significativamente la imprecisión en el cálculo del área de contacto, ya que ésta permanece constante. Además, esta geometría está especialmente recomendada para materiales blandos ( $E < 1$  GPa), ya que el éxito del experimento no está condicionado por la determinación del punto de inicial de contacto indentador-muestra. Otro punto favorable es que el comportamiento mecánico se mantiene dentro del régimen de viscoelasticidad lineal para deformaciones mayores que en el caso de indentadores de punta afilada <sup>49</sup>. Como inconveniente, estos indentadores suelen tener diámetros en el rango de las decenas de micras, por lo que su resolución espacial es muy reducida.

### 3.1.3 Indentador Berkovich: calibración del área de la punta

Los experimentos llevados a cabo utilizando el método dinámico (CSM) con la punta Berkovich del cabezal XP se programaron habitualmente con una amplitud de oscilación de 2 nm y a una frecuencia de 45 Hz. Con el cabezal DCM, la frecuencia de oscilación utilizada fue de 75 Hz con una amplitud de 1 nm.

En la figura 3.3 pueden verse varias huellas realizadas con este último cabezal en una muestra de policarbonato. Con ambos cabezales, la velocidad de deformación utilizada durante el ciclo de carga fue de  $0.05 \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 3.3** Huellas de 2 μm de profundidad con el cabezal DCM en una muestra de policarbonato.

La calibración del área de la punta y de los parámetros instrumentales del nanodurómetro se realiza simultáneamente, para cada una de las puntas utilizadas, siguiendo la metodología propuesta por O&P aplicada al método CSM. El material de referencia para la calibración del área de la punta suele ser sílice fundida. Esta calibración se hace especialmente necesaria cuando las indentaciones son muy pequeñas, y los efectos debidos a una punta roma son significativos. La elección de la sílice fundida como material de calibración se debe a que este material no sufre “pile-up”<sup>42</sup> y sus propiedades mecánicas ( $E$  y  $H$ ) no dependen de la penetración.

Algunos estudios han sugerido que es conveniente realizar la calibración en un material con una rigidez similar a aquél objeto de estudio<sup>68</sup>. Esta recomendación se basa en el hecho de que la mecánica del contacto entre el indentador y la muestra puede ser diferente para materiales con distinta relación  $E/H$ . Sin embargo, resulta complicado encontrar materiales poliméricos de referencia con propiedades mecánicas uniformes en las primeras decenas o centenas de nanómetros, donde la calibración del área de la punta del indentador cobra especial relevancia. Además, se ha demostrado que calibrando la misma punta de un indentador en diversos materiales poliméricos, se obtienen resultados muy diferentes sobre la geometría aparente de la punta. Ello parece indicar que los distintos polímeros interaccionan de forma diversa con el mismo indentador, produciendo valores aparentes de defecto de punta (“apparent value of tip defect”) completamente dispares<sup>12,69</sup>. Finalmente, también hay que tener en cuenta que en la detección de la superficie de los materiales poliméricos se introducen errores mayores que en materiales más duros, y no es posible corregir las posibles expansiones o contracciones térmicas producidas durante la medida. Por estas razones, en esta tesis se ha decidido realizar siempre la calibración del área del indentador empleando sílice fundida y con una frecuencia mínima de 4 meses.

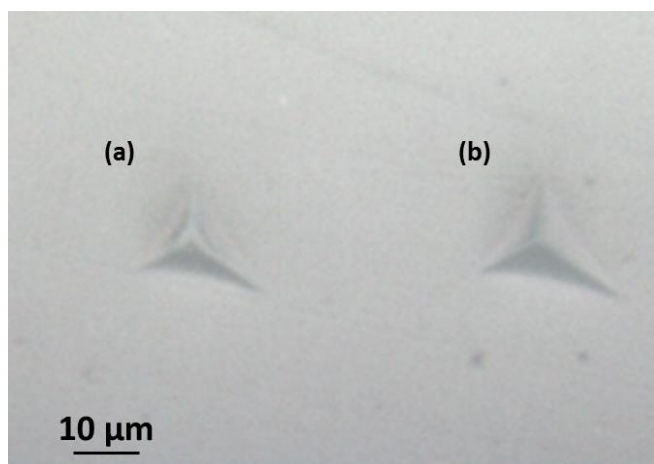
Un ejemplo de calibración para una punta Berkovich ha dado como resultado una deflexión instrumental de 679742 N/m y un área de la punta definida por la siguiente ecuación de cuatro términos:

$$A_c(h_c) = 24.19h_c^2 + 857.8h_c^1 - 4358.4h_c^{1/2} + 4018.2h_c^{1/4} \quad (3.1)$$

Por otra parte, la rigidez del fleje que soporta la columna de medida,  $K_s$ , se ha calibrado cada dos meses a través de un método implementado en el “software” del

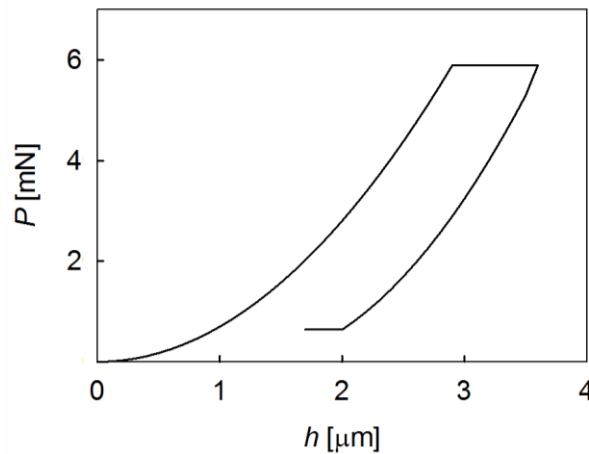
equipo denominado ATM (“automatic test motion”) con el indentador operando libremente, es decir, sin contacto con ninguna muestra.

El estado de limpieza de la superficie del indentador es también un factor de especial importancia. Para comprobarlo, se realizan indentaciones en una muestra de policarbonato muy pulida, donde la impresión de la huella puede verse de manera nítida. La limpieza de la punta se debe realizar al menos una vez al mes y se repite siempre que sea necesario. En la figura 3.4 se incluye una imagen de una huella con el indentador sucio (figura 3.4a) y otra huella después de la limpieza de la punta con un bastoncillo de algodón y alcohol isopropílico (figura 3.4b).



**Figura 3.4 Imagen óptica de una huella antes (a) y después (b) de limpiar la punta.**

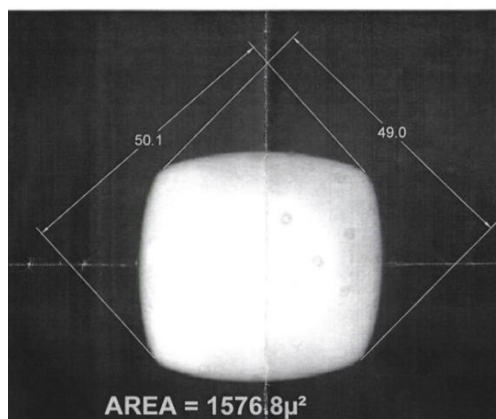
Las posibles expansiones térmicas producidas, tanto en el material como en el equipo, pueden provocar variaciones en el desplazamiento durante un ensayo de indentación que no se corresponden con una respuesta genuina del material. Este efecto se suele cuantificar introduciendo una etapa final del experimento en la que se mantiene la carga constante, aproximadamente a un 10% de la carga máxima, como puede verse en la figura 3.5 <sup>12</sup>. Sin embargo, este procedimiento no puede aplicarse a materiales poliméricos puesto que sus propiedades viscoelásticas contribuyen también, mediante procesos de fluencia o relajación, a las variaciones en la penetración durante el periodo de carga y no exclusivamente a derivas térmicas. Así pues, la forma de minimizar la deriva térmica en materiales poliméricos es dejar que el material llegue a un equilibrio térmico antes de comenzar el experimento y elegir tiempos de ensayo cortos <sup>12</sup>.



**Figura 3.5** Curva característica de carga frente a penetración.

### 3.1.4 Indentador cilíndrico plano

El área de un indentador cilíndrico de base plana viene proporcionada por el fabricante a partir de medidas ópticas (figura 3.6). Como puede verse en la figura, la talla del diamante no produce una sección circular perfecta.



**Figura 3.6** Huella producida con el indentador cilíndrico plano y sus medidas calibradas.

Un indentador de base plana, en principio, no modifica su área de contacto con la muestra en función de la penetración. Sin embargo, para que haya un contacto total desde los primeros instantes del ensayo, se debe cuidar el paralelismo entre la base del indentador y la superficie del material, además de minimizar la rugosidad de la muestra. Otra condición para obtener medidas significativas del módulo elástico de almacenamiento y de pérdida es que las deformaciones se mantengan dentro del régimen de viscoelasticidad lineal <sup>49</sup>.

### 3.1.4.1 Determinación del contacto con la superficie de una muestra

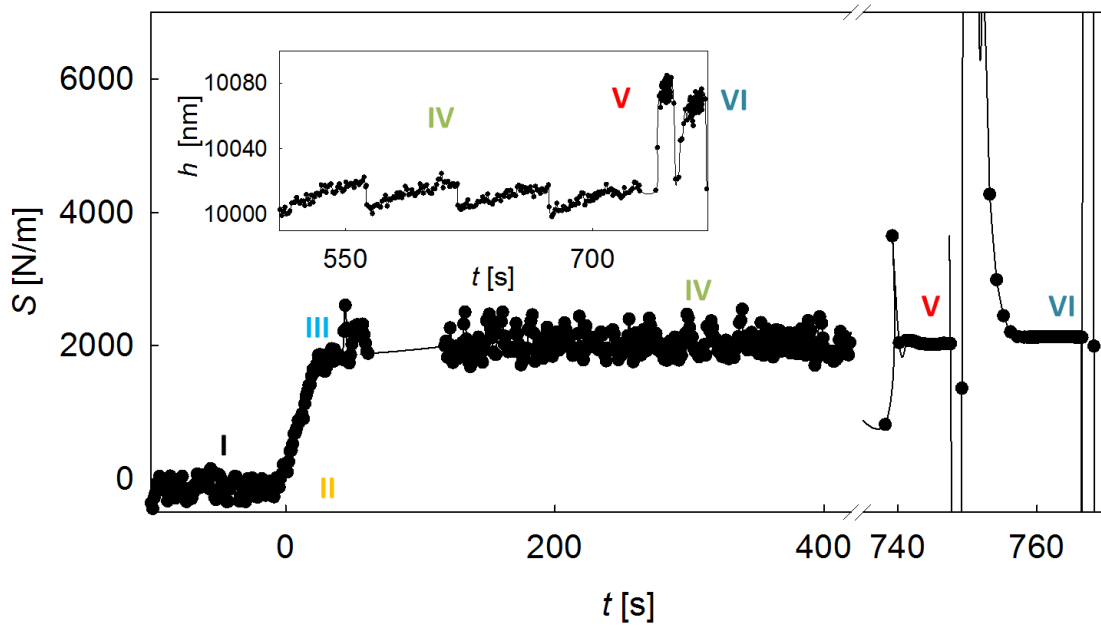


Figura 3.7 Variación de la rigidez armónica de contacto y de la penetración en el material (figura insertada) en función del tiempo durante un experimento con un indentador cilíndrico plano.

En un experimento típico, existen una serie de etapas que se describen a continuación, y que pueden seguirse a través de los cambios de la posición del indentador,  $h$ , y de la rigidez armónica de contacto  $S$ , en función del tiempo (figura 3.7):

- I. El indentador se acerca a la muestra con una velocidad determinada antes del contacto.

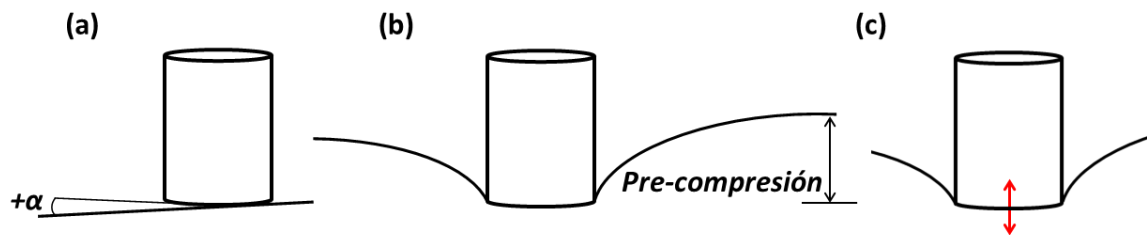


Figura 3.8 (a) Representación esquemática de un indentador plano con su base formando un pequeño ángulo  $\alpha$  con respecto a la superficie inclinada de la muestra en el momento del primer contacto. (b) Una vez realizada la pre-compresión y (c) durante la medida de propiedades mecánicas.



- II. Se produce el primer contacto entre la punta y el material, con lo cual  $S$  aumenta significativamente por encima de cero. En la figura 3.8a se muestra un ejemplo de este primer contacto cuando entre la base del indentador y el plano de la superficie de la muestra hay un pequeño ángulo  $\alpha$ . El contacto será total cuando  $S$  alcance un valor constante con la penetración <sup>49</sup>.
- III. La penetración en la muestra continúa hasta alcanzar un desplazamiento de “pre-compresión” (figura 3.8b). La profundidad de pre-compresión debe ser superior a la suma del desplazamiento necesario para hacer contacto total (alrededor de 5  $\mu\text{m}$ ) más la amplitud de oscilación que se aplica sobre la muestra. Se debe cuidar que la pre-compresión fijada no sea demasiado elevada, para no perder la condición de viscoelasticidad lineal <sup>70</sup>. La figura 3.9 muestra la variación de  $S$  en función de  $h$  desde el punto de contacto inicial, para muestras de diferentes propiedades mecánicas: PE con densidades diferentes (PE1 y PE2), PP y SEBS. Se puede observar que, en todos los casos,  $S$  aumenta rápidamente al comienzo del experimento (conforme el área de contacto va aumentando) y se estabiliza a  $h \approx 5 \mu\text{m}$  (una vez que se establece un contacto pleno entre la base del indentador y la superficie de la muestra); a excepción del SEBS, que lo hace a 10  $\mu\text{m}$ . Variando el ángulo de contacto para una misma muestra, se puede observar (figura 3.9), que una inclinación de hasta  $\pm 5^\circ$  no repercute significativamente en la profundidad a la que  $S$  alcanza un valor constante (siempre  $h < 10 \mu\text{m}$ ).

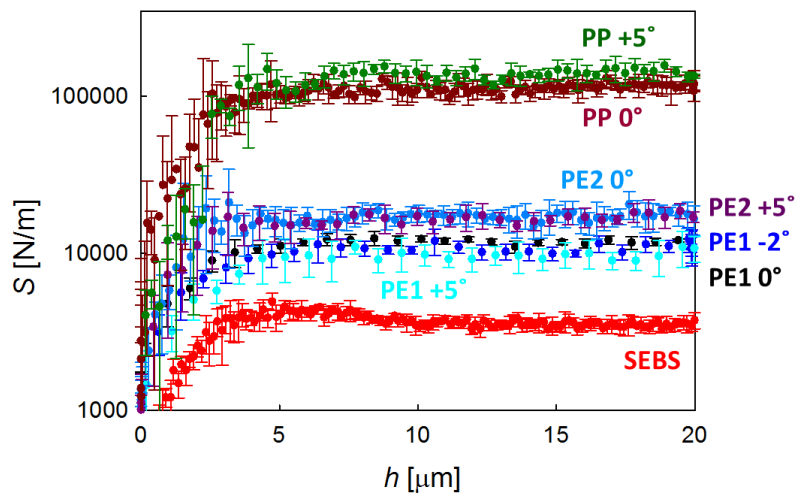
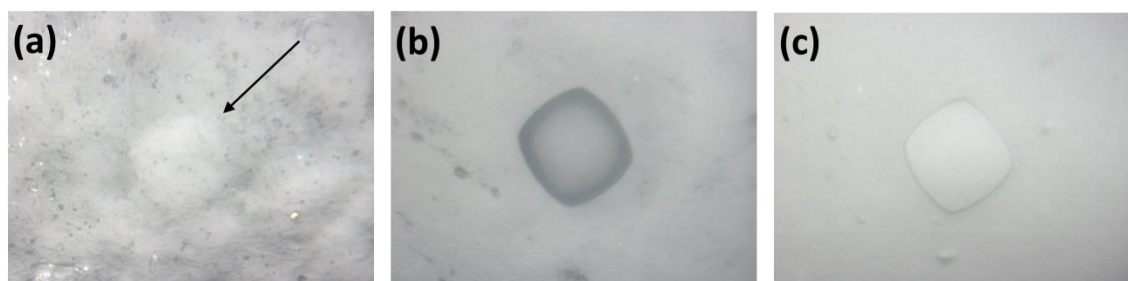


Figura 3.9 Variación de la rigidez armónica de contacto  $S$  con la penetración  $h$ , para una pre-compresión de 20  $\mu\text{m}$  y diferentes ángulos de inclinación de las muestras: ● SEBS y ● PE1 con  $\alpha = 0^\circ$ , ● PE1  $-2^\circ$ , ● PE1  $+5^\circ$ , ● PE2  $0^\circ$ , ● PE2  $+5^\circ$ , ● PP  $0^\circ$  y ● PP  $+5^\circ$ .

- IV. Cuando se alcanza la profundidad de pre-compresión fijada,  $h$  aumenta constantemente en función del tiempo debido a efectos de fluencia (ver figura insertada en la figura 3.7). La siguiente etapa del experimento no comienza hasta que este efecto no se reduce y el aumento de  $h$  no sobrepasa un valor especificado (normalmente, entre 0.05 nm/s y 0.2 nm/s). Durante este intervalo, la posición inicial se intenta mantener constante.
- V. Una vez que los efectos de fluencia se han disipado significativamente, la punta empieza a vibrar a las diferentes frecuencias marcadas y con una amplitud de oscilación fija (figura 3.8c). El experimento comienza con la frecuencia más alta.
- VI. En la misma posición, se realizan las medidas a las frecuencias inferiores elegidas.

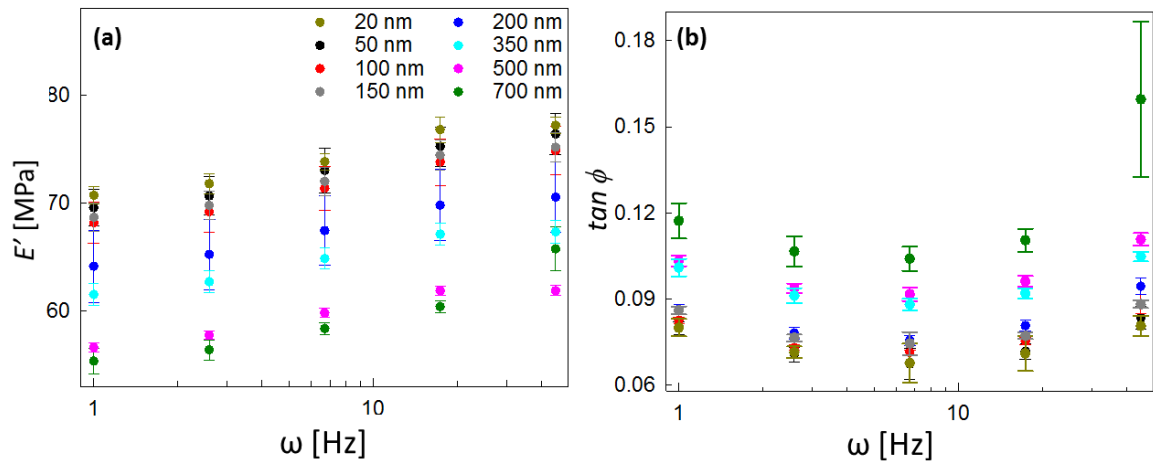
A modo de ejemplo, en la figura 3.10 puede verse la imagen óptica de la huella que se obtiene con el indentador de base plana en varios materiales, una vez retirada la carga. En el caso del SEBS (figura 3.10a), el material sufre una gran recuperación viscoelástica, y resulta complicado distinguir la silueta de la huella, por lo que se ha señalado con una flecha.



**Figura 3.10** Imagen óptica de una huella producida con un indentador de base plana en: (a) SEBS, (b) PP y (c) PE1.

#### 3.1.4.2 Régimen de viscoelasticidad lineal

Se ha adoptado el criterio de que una medida está dentro del régimen viscoelasticidad lineal mientras que una variación en la amplitud oscilatoria no produzca cambios en los valores de  $E'$  y  $E''$  obtenidos <sup>49</sup>. En la figura 3.11 se presentan los resultados recogidos en muestras de SEBS utilizando una penetración de pre-compresión de 10  $\mu\text{m}$  a diferentes amplitudes de oscilación.



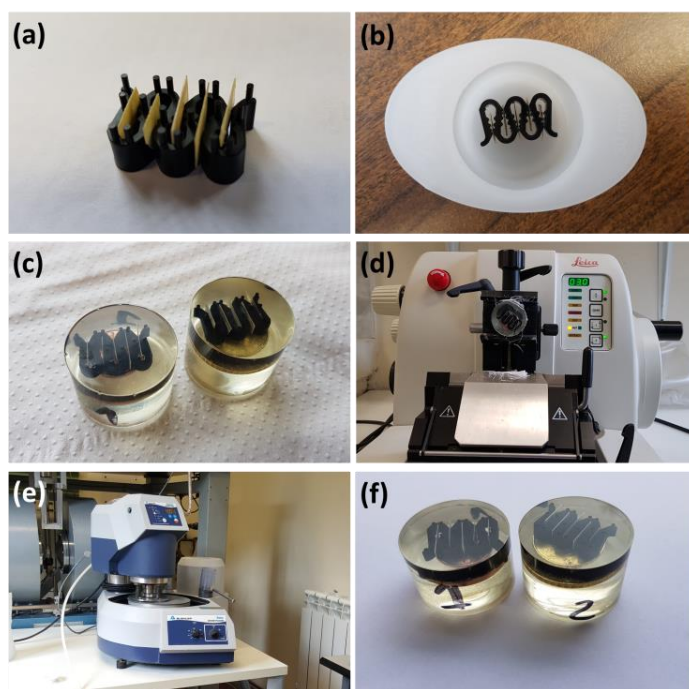
**Figura 3.11** Estudio de la variación: (a) del módulo de almacenamiento  $E'$  y (b) del factor de pérdida  $\tan \phi$  (b) en función de la frecuencia en una muestra de SEBS para varias amplitudes de oscilación: ● 20 nm, ● 50 nm, ● 100 nm, ● 150 nm, ● 200 nm, ● 350 nm, ● 500 nm y ● 700 nm.

La figura 3.11a indica que los valores de  $E'$  obtenidos con amplitudes de oscilación iguales o inferiores a 150 nm se encuentran dentro del error experimental y por tanto cumplen la condición de viscoelasticidad lineal. Por su parte, el factor de pérdida  $\tan \phi$  (figura 3.11b) sugiere emplear una amplitud de oscilación no superior a 200 nm.

De acuerdo a los resultados de las figuras 3.9 y 3.11, la medida de las variaciones del módulo de almacenamiento y de pérdida en las muestras de SEBS se ha realizado con una pre-compresión de 10  $\mu\text{m}$  y una amplitud de oscilación de 50 nm.

### 3.1.5 Preparación de las muestras para nanoindentación

Resulta obvio que cuanto más pequeñas sean las huellas que se realizan en la superficie de un material, sea más crítica la rugosidad de esa misma superficie. Es, pues, especialmente necesario adoptar un procedimiento para mejorar la calidad de la superficie de las muestras para experimentos de nanoindentación.



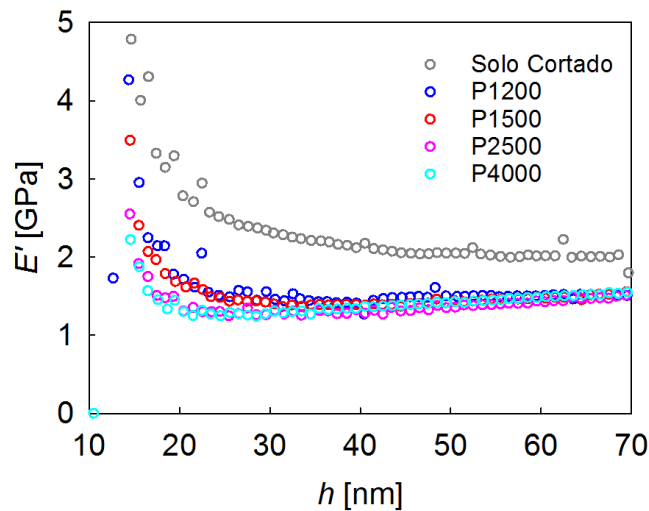
**Figura 3.12 (a) Colocación del polímero verticalmente con la ayuda de una pinza de plástico. (b) Muestras introducidas en el molde y (c) embebidas en resina epoxi antes del cortado y el pulido. (d) Microtomo Leica utilizado para cortar las muestras. (e) Pulidora automática Buehler. (f) Resultado final de dos muestras cortadas y pulidas.**

El procedimiento se inicia con el embebido de la muestra en un molde con resina epoxi. Para ello, una pequeña porción del polímero o nanocompuesto es colocada en una pinza de plástico que actúa de soporte (figura 3.12a). Esta pinza se introduce en un molde (figura 3.12b) que se rellena con resina epoxi de curado a temperatura ambiente: EpoFix (Struers, Dinamarca) o EpoCold (Metkon, Turquía). El resultado final después del curado de la resina puede verse en la figura 3.12c. A continuación, es necesario cortar las primeras capas de resina hasta exponer la superficie de la muestra. Este proceso se realiza con un microtomo Leica (figura 3.12d).

El siguiente paso es el pulido de la superficie. Las condiciones óptimas de pulido se determinaron en base a la bibliografía disponible sobre el pulido de poliolefinas<sup>71,72</sup> y a partir de la experiencia adquirida. Para tal fin, se utilizó una pulidora automática (Buehler, EE.UU.) (figura 3.12e), trabajando a 150 revoluciones por minuto y ejerciendo una fuerza sobre las muestras de 50 N. Se usó agua a temperatura ambiente como refrigeración y papel de lija de carburo de silicio (Buehler, EE.UU.). La secuencia para el proceso de lijado fue la siguiente: papel de lija de grado P1200 durante 4 min, P1500 durante 4.5 min, P2500 durante 5 min y P400 durante 5 min. El acabado final de

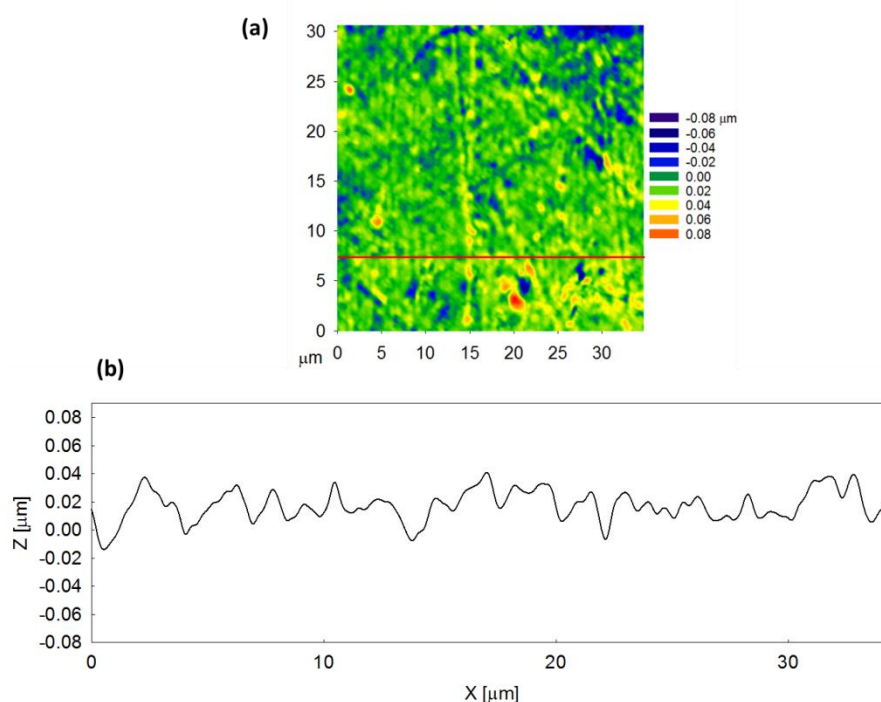
la superficie se hizo con un paño (Microcloth de Buehler, EE.UU.) empapado en una solución de alúmina con partículas de un tamaño medio de  $0.3\ \mu\text{m}$  (Buehler, EE.UU., y Metkon, Turquía). El resultado del pulido puede verse en la figura 3.12f.

La figura 3.13 pone de manifiesto los cambios de módulo de almacenamiento  $E'$  frente a penetración que se producen en una muestra de PP con grafeno a medida que se suceden los diferentes pasos de pulido. Cada uno de los perfiles de  $E'$  frente a  $h$  representa el promedio de 6 experimentos de indentación realizados en localizaciones alejadas entre sí. Se puede observar que, en todos los casos,  $E'$  desciende acusadamente desde el inicio del contacto hasta  $h \approx 20\ \text{nm}$ . Esto es debido a que, a penetraciones tan pequeñas, la calibración del área de la punta resulta muy crítica (el radio de la punta del indentador Berkovich es del orden de  $20\ \text{nm}$ ) y, además, los resultados pueden estar afectados por la rugosidad de la superficie.



**Figura 3.13** Variación de  $E'$  en función de la penetración para una muestra de PP con grafeno en cada una de sus etapas de preparación: sólo cortada, pulida con papel de lija P1200 y después del pulido con P1500, P2500 y P4000.

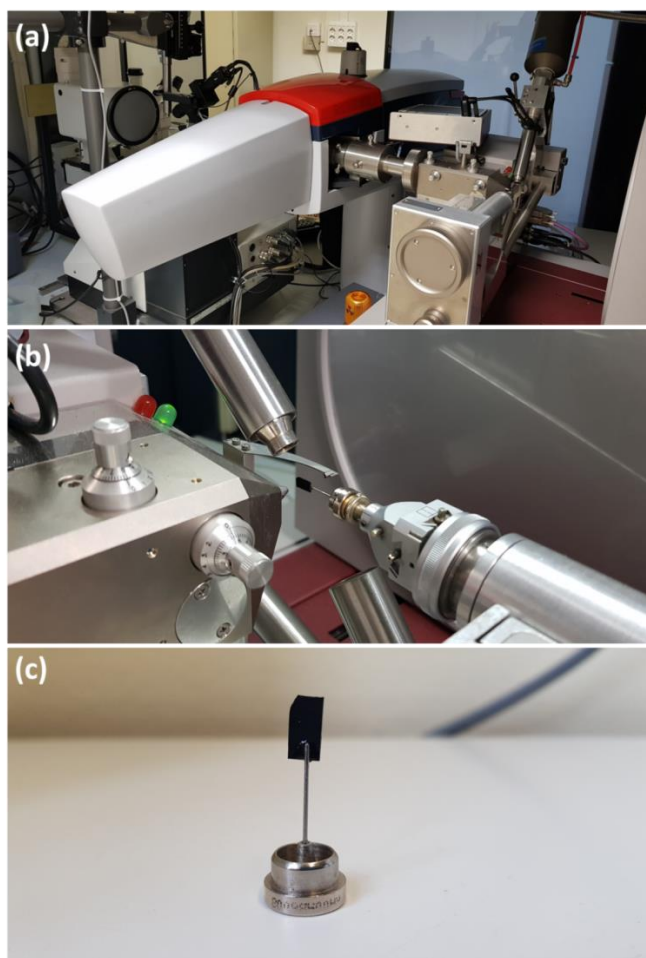
La rugosidad típica de las superficies preparadas mediante este proceso de pulido tiene una influencia despreciable sobre huellas con una profundidad mayor de  $20\ \text{nm}$ . Como ejemplo, la figura 3.14a muestra la rugosidad de la superficie de una muestra de G-PP/iPP3, medida mediante perfilometría óptica. Es de señalar que esta muestra contiene una cantidad de grafeno elevada, por lo que se espera que tenga una rugosidad relativamente alta. Las variaciones en la superficie de la muestra a lo largo de la línea roja pueden verse en la figura 3.14b.



**Figura 3.14** (a) Perfil de rugosidad de una región de  $36 \times 36 \mu\text{m}^2$  de un nanocompuesto de iPP. La escala de colores se sitúa a la derecha de la figura. (b) Variación de la topografía de la superficie a lo largo de la línea roja de la figura a.

## 3.2 Difracción de rayos X a ángulos grandes (WAXD)

Los experimentos de difracción de rayos X a ángulos grandes o WAXD (“wide angle X-ray diffraction”) se realizaron en el Departamento de Cristalografía y Biología Estructural del Instituto de Química Física Rocasolano (IQFR-CSIC). Para tal fin, se empleó un generador de rayos X de ánodo rotatorio Micro Star (Bruker, Alemania) que puede verse en la figura 3.15a. Las medidas fueron efectuadas a temperatura ambiente y con una potencia aparente del generador de 5kW (50kV y 100 mA). Un detector bidimensional plano Mar345, de tipo placa de registro digital de imagen (“digital image plate”), con un diámetro de 3450 mm y un tamaño de pixel de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  fue utilizado para recoger la intensidad difractada. El montaje de muestra y detector puede verse en las figuras 3.15b y 3.15c.

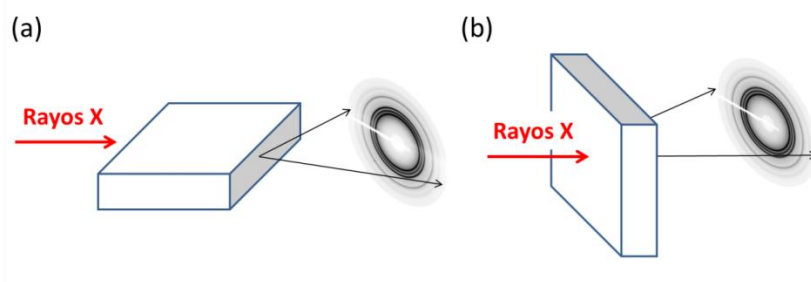


**Figura 3.15 (a) Generador de ánodo rotatorio del Departamento de Cristalografía y Biología Estructural del Instituto de Química Física Rocasolano (IQFR-CSIC). (b) Montaje de una muestra para su medida por rayos X. El atenuador del haz primario o “beam stop” se sitúa entre la muestra y el detector; éste último se puede ver al fondo derecha de la imagen. (c) Muestra de grafeno/PP montada en un portamuestras para su medida por WAXD. El soporte de metal es magnético y se ajusta al montaje de la figura b.**

La longitud de onda de la radiación fue de  $\lambda = 0.1542$  nm (Cu  $K_{\alpha}$ ) y la distancia entre la muestra y el detector de 220 mm. Las muestras fueron iluminadas durante 20 minutos para obtener cada una de las imágenes. La intensidad, en las mismas condiciones anteriormente descritas y en ausencia de muestra, fue recogida como imagen en blanco.

Todas las muestras fueron medidas tanto paralelamente al haz incidente (figura 3.16a), como de forma perpendicular al haz (figura 3.16b). Ambas imágenes complementarias ofrecen información sobre los posibles estados de orientación presentes en el material.





**Figura 3.16 Geometría de un experimento WAXD con la muestra en paralelo (a) o en perpendicular (b) al haz incidente.**

Las imágenes WAXD bidimensionales fueron analizadas por medio del software Fit2D®<sup>73</sup>. De los perfiles de difracción así generados y mediante el programa PeakFit® v4.12 (SeaSolve Software Inc.), se substrajo una línea base lineal y, a continuación, se procedió a realizar la desconvolución de la intensidad en sus respectivos máximos de difracción asociados al empaquetamiento cristalino y a las regiones amorfas. El perfil de la intensidad difractada por el halo amorfo fue simulado empleando un ancho pico asimétrico y las reflexiones cristalinas se ajustaron a una función Pearson VII.

El cálculo de la cristalinidad,  $X_c$ , se realizó de acuerdo a la expresión (1.4) y el tamaño mínimo lateral de coherencia cristalina, en dirección perpendicular a los planos ( $hkl$ ), utilizando la ecuación (1.5) de Scherrer<sup>39</sup>.

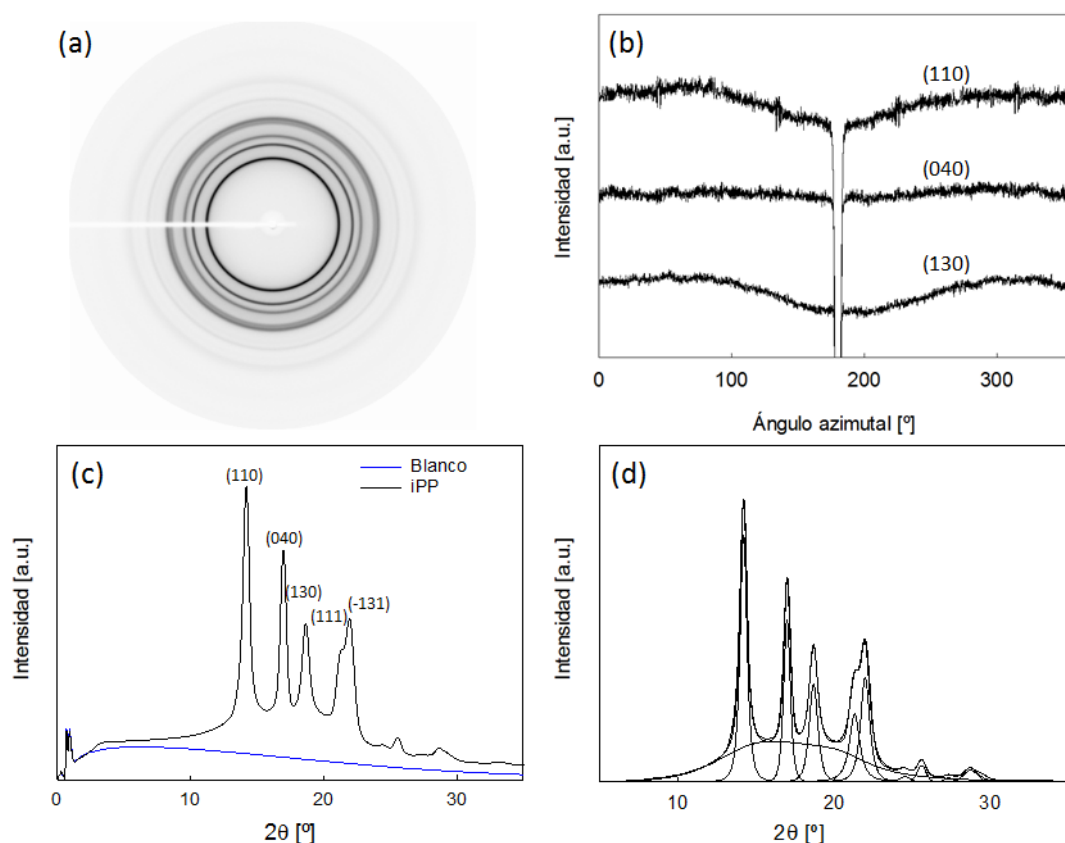
### 3.2.1 Análisis estructural para los compuestos de iPP

En la figura 3.17a se puede observar una imagen de difracción 2D para una muestra de iPP a temperatura ambiente. La franja blanca en el ecuador de la imagen corresponde a la absorción debida a la lámina metálica de sujeción del “beam stop”. Para todas las muestras de iPP y sus nanocompuestos se obtuvieron anillos de difracción isotrópicos situados a ángulos  $2\theta$  característicos de la fase  $\alpha$  del material<sup>74</sup>. En la figura 3.17b puede verse la variación de intensidad a lo largo del ángulo acimutal para los tres primeros máximos de difracción de la figura 3.17a. Se define la proyección a lo largo del ángulo acimutal de una reflexión a la integración de la intensidad a lo largo de una estrecha corona circular (de unos pocos pixels) que engloba el área del máximo de difracción, en función de ese mismo ángulo acimutal (de 0 a 360 grados). Las pequeñas variaciones de intensidad encontradas en función del ángulo acimutal son compatibles con un material isotrópico.



Se llevaron a cabo medidas de difracción también en el material polimérico de los laminados. Las capas más externas de polímero, así como la central, se separaron del tejido de fibras de carbono para evitar una atenuación excesiva de la intensidad por la alta absorbancia de las fibras. Estas muestras se midieron en paralelo y perpendicular al haz incidente y, en todos los casos, se obtuvieron anillos isotrópicos característicos de la fase  $\alpha$ , además de una pequeña contribución de la fase  $\gamma$ .

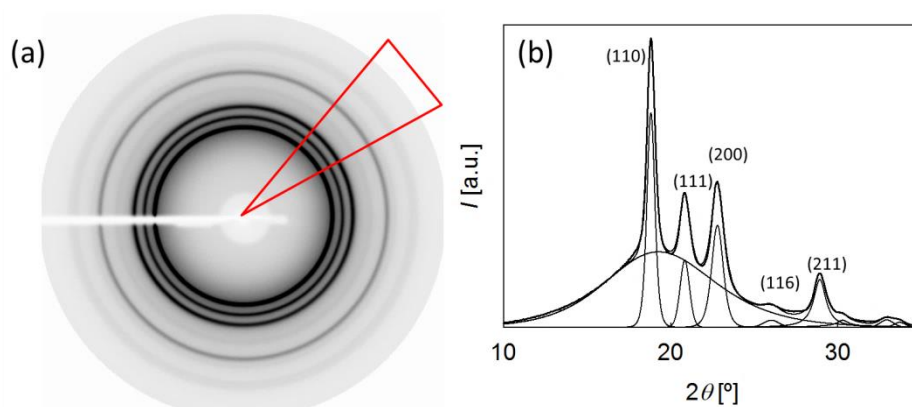
En la figura 3.17c se representa el perfil obtenido a partir de una imagen en blanco y de una muestra de iPP. El blanco es sustraído de la muestra y el resultado se corrige mediante una línea base lineal para poder realizar la desconvolución de la intensidad en sus distintas contribuciones (figura 3.17d). La contribución del halo amorfo en el iPP y en sus nanocompuestos presenta dos máximos a  $2\theta = 14$  y  $20^\circ$ .



**Figura 3.17** (a) Imagen de difracción para una muestra de iPP a temperatura ambiente. (b) Variación de intensidad en función del ángulo acimutal para los tres primeros máximos de difracción en la figura a. (c) Intensidad integrada a lo largo del acimut frente al ángulo de difracción  $2\theta$  para una muestra de iPP. En azul se ha representado esta misma integración para el espectro del blanco. (d) Desconvolución de la curva de intensidad frente al ángulo de difracción de iPP, una vez sustraído el blanco de la figura c y corregida la línea base.

### 3.2.2 Estudio de la anisotropía en los compuestos de PEEK

Para los nanocompuestos con PEEK se siguieron los mismos procedimientos descritos para el iPP en el apartado anterior, con las muestras en perpendicular y en paralelo al haz incidente. En primer lugar, se estudió la variación de intensidad a lo largo del ángulo acimutal para los tres primeros máximos de difracción de las dos proyecciones (paralela y perpendicular), observándose pequeñas anisotropías, que podrían estar asociadas a orientaciones preferenciales en el material. Estas anisotropías eran poco significativas en las medidas en perpendicular y mucho más importantes en paralelo. Por esta razón, la integración de las imágenes no se realizó en todo el ángulo acimutal, sino en un sector angular de  $10^\circ$  de la proyección en perpendicular, tal y como se indica en la figura 3.18a. Para obtener datos comparables entre las muestras, esta ventana se hizo coincidir con el ángulo acimutal donde la intensidad de difracción era menor. Debido a la presencia de cierta orientación, no se puede hablar de un grado de cristalinidad en sentido estricto, pero sí de un índice cristalino que permita analizar la proporción de material cristalino y amorfo en todos los nanocompuestos.



**Figura 3.18** (a) Imagen de difracción 2D de una muestra de PEEK a temperatura ambiente y con su plano perpendicular al haz incidente. Con un triángulo se representa, de manera esquemática, la región con ángulo acimutal entre  $35$  y  $45^\circ$  donde se realizó la integración 1D de la figura b. (b) Desconvolución de la curva de intensidad integrada frente al ángulo de difracción para una muestra de PEEK.

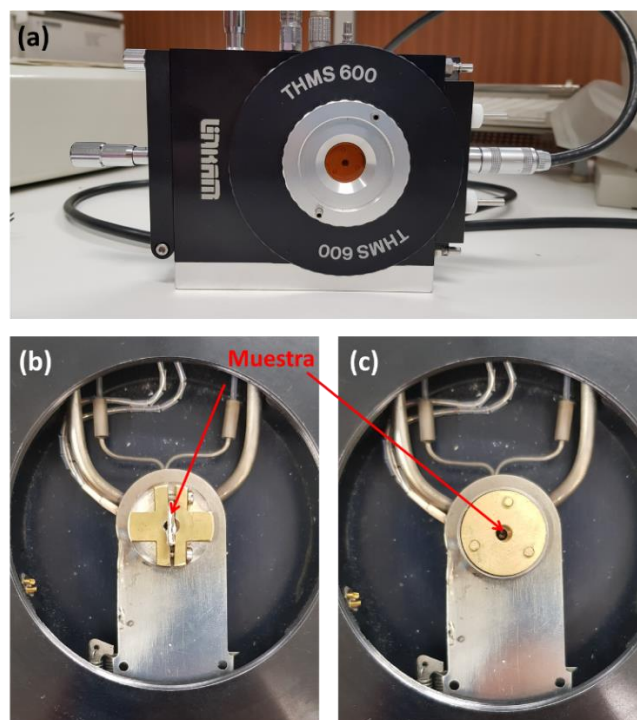
La desconvolución de las curvas de intensidad integrada, para obtener el índice cristalino, se realizó asignando una curva asimétrica con un máximo a  $2\theta = 19^\circ$  para el halo amorfo (figura 3.18b).

### 3.3 Difracción de rayos X a ángulos pequeños (SAXS) mediante luz sincrotrón: estudio de los nanocompuestos de SEBS

Los estudios de difracción de rayos X a ángulos pequeños o SAXS (“small angle X-ray scattering”) en las muestras de SEBS se realizaron en las instalaciones del sincrotrón ALBA, en la línea de difracción no cristalina (“Non-crystalline diffraction beamline” BL11-NCD). Las dimensiones de la celdilla cristalográfica que describe el empaquetamiento regular que forman los cilindros de estireno en las muestras de SEBS se encuentran en el rango de las decenas de nanómetros, lo cual implica la necesidad de utilizar la técnica de SAXS, que en este caso particular podría perfectamente haberse denominado: SAXD (“small angle X-ray diffraction”).

El haz de luz de la línea BL11-NCD tiene unas dimensiones de  $200 \times 250$  a  $135 \times 1200 \mu\text{m}^2$  en el plano de la muestra y se trabajó con una longitud de onda de  $\lambda = 0.0999$  nm. Se utilizó una muestra patrón de behenato de plata para determinar la distancia entre el detector y la muestra, siendo el resultado de  $D = 6350$  mm. El detector usado fue un Pilatus 1M (Dectris, Suiza) de tipo píxel híbrido funcionando en modo de conteo de fotones individuales y un tamaño de pixel de  $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ .

Se utilizó una platina termostatzada Linkam, modelo THMS600 para realizar los experimentos a temperatura controlada. La tapa de la platina estaba provista de una ventana con una lámina ultradelgada de mica que permitía aislar térmicamente el interior de la célula de temperatura (figura 3.19a). Para mejorar el contacto térmico entre la muestra y el núcleo termostatzado de la platina, las muestras se envolvieron en papel de aluminio. Para los experimentos a temperatura ambiente, la tapa de la platina se retiró para evitar las posibles contribuciones de la mica y la atenuación del haz.

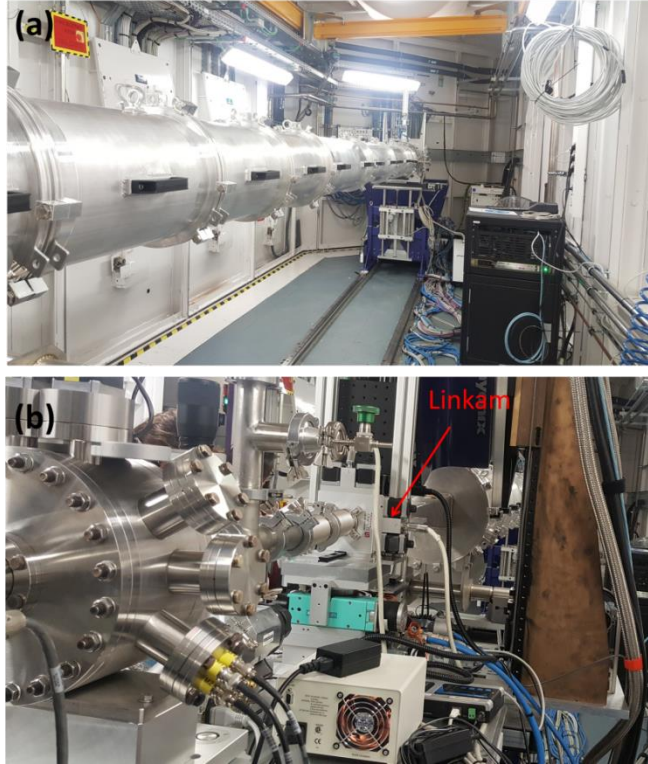


**Figura 3.19 (a) Platina termostatizada Linkam para medidas a temperatura controlada. Portamuestras diseñados para experimentos de difracción con el plano de la muestra en paralelo (b) y en perpendicular (c) al haz incidente.**

La platina termostatizada fue calibrada con una serie de patrones de temperaturas de fusión conocidas entre 50 y 240 °C. Con ellos se estableció una recta de calibrado que relacionaba la temperatura en el interior de la célula y la temperatura mostrada en el controlador del aparato.

Se utilizaron dos tipos de portamuestras especialmente diseñados para las medidas, como se indica en las figuras 3.19b (medidas con el plano de muestra en paralelo al haz incidente) y 3.19c (medidas en perpendicular al haz). En el centro de cada portamuestras, se haya una apertura circular de 4 mm de diámetro que permite el paso del haz.

La figura 3.20 muestra el interior de la cabina experimental de la línea BL11-NCD, donde se sitúa el tubo de vacío que separa la muestra y el detector (a) y el montaje experimental en las inmediaciones de la muestra (b).

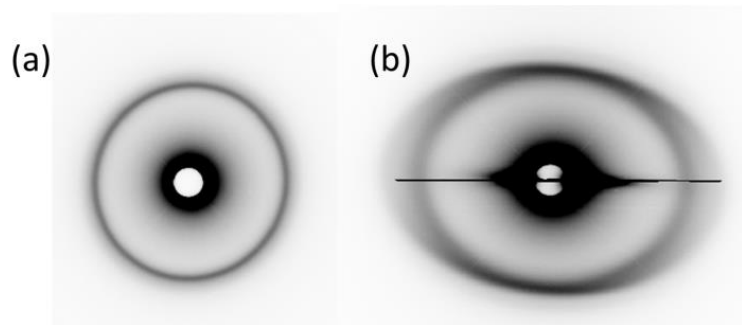


**Figura 3.20** Interior de la cabina experimental de la línea BL11-NCD del sincrotrón ALBA. (a) Tubo de vacío entre la muestra y el detector. (b) Montaje de la muestra en la línea.

Como ilustración, la figura 3.21 muestra el diagrama SAXS a temperatura ambiente de una muestra de SEBS situada perpendicularmente (a) o en paralelo (b) al haz incidente. El análisis de los datos recogidos en el sincrotrón fue realizado con el programa Fit2D®<sup>73</sup>. Se ha comprobado que los máximos discretos de SAXS no son totalmente circulares, sino que se aproximan a una forma elíptica. Por esa razón se ha estudiado la excentricidad de las muestras de acuerdo a la siguiente expresión:

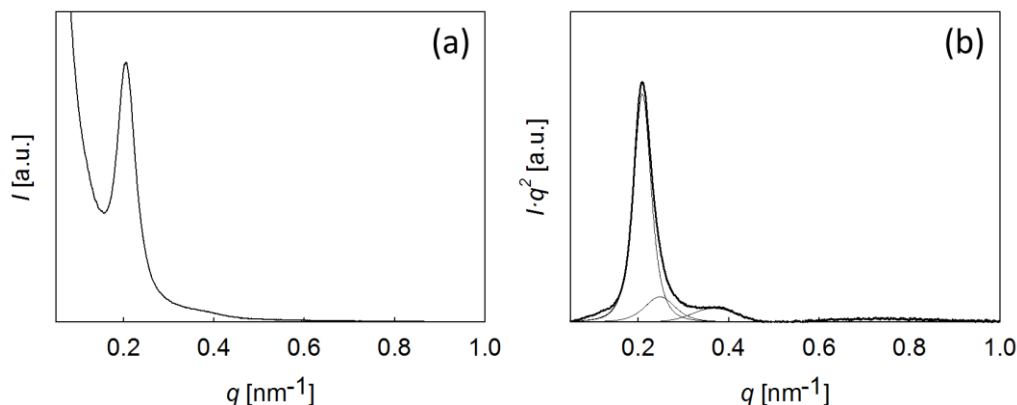
$$\xi = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (3.2)$$

donde  $b$  y  $a$  son el semieje menor y mayor de la elipse.



**Figura 3.21** Diagrama SAXS 2D para una lámina de SEBS a temperatura ambiente colocada con su plano en perpendicular (a) o en paralelo (b) al haz incidente.

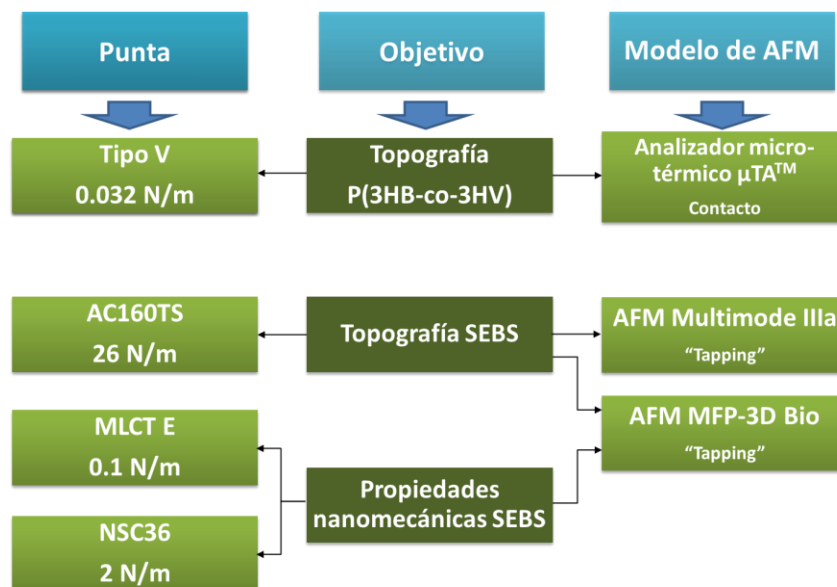
A partir de los diagramas 2D con la muestra en perpendicular, se obtuvieron perfiles de intensidad,  $I$ , dependientes del vector de onda,  $q$  ( $q = 4\pi \sin \theta/\lambda$ ) integrando en pequeños sectores angulares del acimut para  $q$  mínimo y máximo. La figura 3.22a muestra una de estas integraciones, antes de haber restado la contribución del blanco. A este perfil 1D de  $I$  frente a  $q$  se le aplicó el factor de corrección de Lorentz (multiplicando  $I$  por  $q^2$ ) y se le sustrajo la línea base (figura 3.22b). La desconvolución del perfil obtenido se realizó con el programa PeakFit® utilizando funciones de tipo Pearson VII.



**Figura 3.22** (a) Representación de la intensidad integrada  $I$  en un pequeño sector acimutal en función del vector de ondas  $q$  para una muestra de SEBS a temperatura ambiente. (b) Desconvolución del perfil corregido por Lorentz  $I \cdot q^2$  vs.  $q$ , una vez sustraída la línea base.

### 3.4 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La figura 3.23 muestra el esquema de los instrumentos y las puntas utilizados en las medidas de AFM, dependiendo del tipo de muestra y del objetivo planteado.



**Figura 3.23** Esquema general del uso de los AFM para las muestras de SEBS y P(3HB-co-3HV). Cada punta empleada queda descrita por su modelo y la rigidez de su fleje.

### 3.4.1 Topografía de P(3HB-co-3HV)

El analizador micro-término  $\mu\text{TA}^{\text{TM}}$  2990 (TA Instruments, Inc., New Castle, EE.UU.) fue utilizado para caracterizar la topografía de las esferulitas de P(3HV-co-3HB). Las muestras analizadas se prepararon sobre un portamuestras de vidrio, tal y como se describe en la sección 2.1.

Este instrumento pertenece al Grupo de Biofísica de Sistemas Moleculares del Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC). La calibración del AFM se llevó a cabo con una cuadrícula de óxido de silicio, de espesor conocido, sobre silicio (Topometrix). Estas cuadrículas, con un patrón regular en su superficie, se utilizan para comprobar que las dimensiones laterales y la profundidad medidas por el AFM son correctas. El ajuste del haz a su llegada al fotodetector fue calibrado manualmente para maximizar la intensidad del láser.

Las medidas se realizaron en modo de contacto a -2 nA para optimizar la relación señal/ruido. El voltaje fijado en el piezoeléctrico de este instrumento fue de 50 V. Se utilizó una punta con terminación tipo V de nitruro de silicio con una longitud de 200  $\mu\text{m}$  y una constante de muelle de 0.032 N/m.



El tamaño de las imágenes obtenidas varió entre  $20 \times 20$  y  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , por lo que la velocidad de barrido osciló entre 20 y  $100 \mu\text{m/s}$ . El análisis de las imágenes topográficas se llevó a cabo con la ayuda del programa  $\mu\text{TALab}$  1.01, que permite corregir la inclinación de las muestras y realizar perfiles de la variación de la altura a lo largo de una línea recta trazada en una imagen topográfica.

### 3.4.2 Topografía de los nanocompuestos de SEBS y grafeno

Las muestras de nanocompuestos de SEBS se caracterizaron empleando dos equipos de AFM, disponibles en las instalaciones del Departamento de Física Química de la Universidad de Siegen (Alemania). En ambos casos, se utilizaron puntas del tipo AC160TS (Olympus, Japón), con una constante de muelle de 26 N/m, una frecuencia de resonancia de  $300 \pm 100$  kHz y un radio de punta aproximado de 7 nm. Las medidas se realizaron en condiciones ambientales controladas.

Fue necesaria la preparación de películas delgadas *ad hoc*, dado que se pudo constatar que para espesores de  $500 \mu\text{m}$ , tales como los de las películas investigadas mediante SAXS, la topografía de la superficie no se observaba adecuadamente. Las películas delgadas de SEBS se prepararon disolviendo una pequeña cantidad del material en ortodichlorobenceno (o-DCB) para conseguir una disolución de un 0.3% en peso. La disolución se agitó en caliente ( $50^\circ\text{C}$ ) hasta la completa disolución del polímero. Una gota de estas disoluciones se depositó sobre un portamuestras y el disolvente se dejó evaporar sobre una placa calefactora a  $50^\circ\text{C}$  hasta conseguir espesores inferiores a  $5 \mu\text{m}$ .

#### 3.4.2.1 Imágenes de AFM de alta resolución

El AFM Multimode IIIa (Bruker, EE.UU.) permite obtener imágenes de alta calidad de áreas muy pequeñas de la muestra gracias a la gran estabilización aportada por la plataforma anti-vibración donde se sitúa el instrumento y operando en modo de contacto intermitente (“tapping”). Para estas medidas, se utilizó un voltaje entre 0.5 y 0.8 V y la ganancia integral de retroalimentación se fijó en 0.3. El voltaje indica la fuerza de la interacción entre la punta y la muestra, mientras que la ganancia integral es una medida de la rapidez de respuesta del AFM a los cambios en la topografía. Una ganancia muy baja puede provocar que el AFM responda de manera muy lenta, haciendo visibles las características “colas” detrás de la medida en el sentido contrario a la dirección del



escáner. Sin embargo, una ganancia muy elevada puede introducir excitaciones de alta frecuencia irreales.

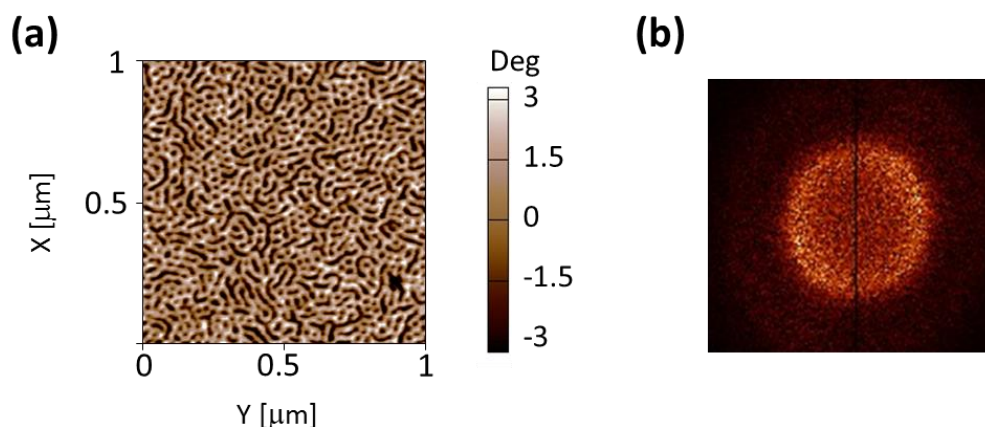
La mayor parte de las imágenes obtenidas con este AFM tienen un tamaño de  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ , aunque también se realizaron, de manera puntual, imágenes de hasta  $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ . La frecuencia de barrido osciló entre 0.8 y 1 Hz y se recogieron imágenes con  $256 \times 256$  y  $512 \times 512$  pixels<sup>2</sup>. El tratamiento de las imágenes obtenidas con este AFM se realizó con el programa WSxM con el que fue posible nivelar las imágenes para eliminar la inclinación de la muestra.

#### 3.4.2.2 Nanoindentación mediante AFM

El AFM MFP-3D Bio (Asylum Research, EE.UU.) está situado en una cabina estanca que lo aísla térmicamente del exterior, sin embargo, la estabilización anti-vibración de este instrumento no está tan optimizada como en el caso anterior. Por ese motivo, las imágenes de topografía obtenidas con este AFM sólo tienen buena resolución cuando su tamaño lateral es igual o superior a  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Por otra parte, permite realizar medidas de las propiedades mecánicas por indentación, por lo que este instrumento se utilizó en modo “tapping” para tomar imágenes preliminares de las regiones de interés, sobre las que posteriormente se llevaron a cabo experimentos de nanoindentación.

La frecuencia de muestreo utilizada fue de 1 Hz, y el voltaje se fijó entre 900 y 930 mV, con una ganancia integral de 30. La resolución de las medidas varió entre  $512 \text{ pixels} \times 512 \text{ pixels}$  y  $2024 \text{ pixels} \times 2024 \text{ pixels}$ . El tratamiento de las imágenes obtenidas con este AFM se llevó a cabo con el software MFP3D en Igor Pro v6.37.

Así mismo, algunas de las imágenes fueron analizadas para determinar la distancia promedio entre los cilindros de SEBS (parte estirénica del compuesto). Para tal fin, se efectuaron transformadas rápidas de Fourier en 2D (2D-FFT) utilizando el programa WSxM<sup>75</sup>. La figura 3.24a muestra un ejemplo de imagen de fase obtenida con este AFM y su respectiva 2D-FFT (3.24b).



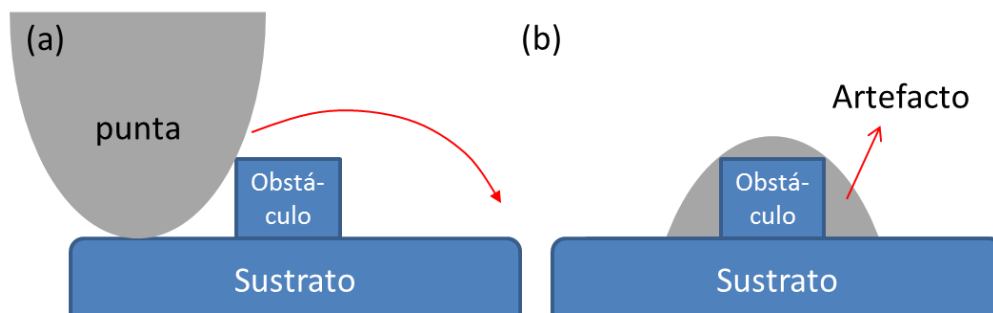
**Figura 3.24 (a) Imagen de fase de AFM de una muestra de SEBS a temperatura ambiente. (b) 2D-FFT de la imagen a.**

### 3.4.3 Estudio de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de SEBS y grafeno a la nanoescala

El equipo de AFM MFP-3D Bio se utilizó para estudiar mecánicamente las muestras de SEBS y sus nanocompuestos a alta resolución. Esta caracterización no es posible en el equipo de indentación instrumentada de nuestro laboratorio por dos razones importantes. En primer lugar, el nanodurómetro G200 no posee la resolución espacial necesaria para determinar de forma individualizada las propiedades mecánicas de los cilindros de estireno, separados por regiones etilénicas, que tienen dimensiones típicas de unas pocas decenas de nanómetros. Ni siquiera acoplando un indentador de punta afilada (Berkovich) sería posible lograrlo. Por otra parte, existe una segunda dificultad, que reside en la determinación precisa del punto de contacto inicial del indentador con la superficie del polímero, ya que el SEBS es un material muy blando ( $E' \ll 1$  GPa).

El radio de la punta para las medidas de propiedades mecánicas se caracterizó con una muestra de calibrado NioProbe® (Mikromasch, Alemania), que posee en su superficie numerosos obstáculos de tamaño menor a la propia punta. Como consecuencia, en la imagen topográfica obtenida se generan multitud de artefactos (figura 3.25a y 3.25b) que se analizaron con el programa SPIP 3D (Image Metrology, Dinamarca). Este programa tiene la capacidad de promediar la topografía de todos los artefactos en cada uno de los obstáculos, y generar a partir de ellos un perfil 2D y una imagen 3D de la punta, de donde se extrae su radio y rango de validez. La constante del muelle se calibró de una forma aproximada al inicio de los experimentos utilizando el

procedimiento GetReal®, que incorpora el propio software, basado en el método de Sader <sup>76</sup>. Al finalizar los experimentos, la sensibilidad y la constante del muelle se calibraron con mayor precisión realizando al menos 40 indentaciones sobre una superficie rígida, por ejemplo, un portamuestras de vidrio, que no se espera vaya a sufrir ninguna deformación.



**Figura 3.25 Representación esquemática de la medida de la topografía que realiza una punta cuando encuentra un obstáculo de dimensiones similares o menores a la propia punta (a) y el artefacto generado (b).**

Para la determinación de las propiedades mecánicas, la muestra fue introducida en una cabina aislada durante varias horas hasta lograr la estabilización térmica del sistema. Inmediatamente después de medir los mapas de fuerza, y con la misma punta, se obtuvo la imagen de fase de la zona investigada. De esta forma se intenta minimizar la deriva térmica y optimizar la concordancia entre ambos mapas.

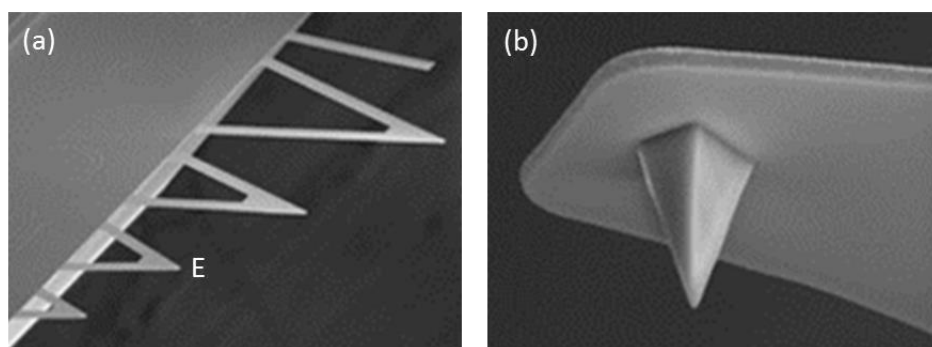
A fin de encontrar las condiciones óptimas para la resolución de las propiedades mecánicas del SEBS, se utilizaron dos puntas diferentes.

#### 3.4.3.1 Punta MLCT

En primer lugar, se utilizó una sonda MLCT con 6 micropalancas (“cantilever”) de nitruro de silicio (Bruker, EE.UU.), que contienen respectivas puntas, también de nitruro de silicio (de la A, a la F). Para las medidas de propiedades mecánicas, se utilizó la punta E (figura 3.26a) con una frecuencia de resonancia de  $38 \pm 12$  Hz, un radio entre 20 y 30 nm y una constante del muelle de aproximadamente 0.1 N/m, que permite optimizar la relación fuerza/deformación en las medidas. En la figura 3.26b se incluye, como ejemplo representativo, una de las puntas.

Con la punta MLCT E se realizaron mapas de  $70 \times 70$  indentaciones en áreas de  $250 \times 250$  nm<sup>2</sup>. La frecuencia de adquisición de datos se fijó en 1 Hz y la típica fuerza

máxima aplicada en cada una de las curvas fue de 5 nN. Esto produjo penetraciones en la superficie de los materiales en torno a 12 nm, es decir, menores del radio de la punta.

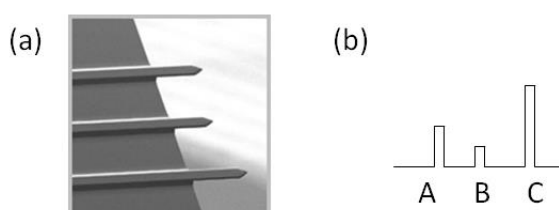


**Figura 3.26** (a) Puntas disponibles en la sonda MLCT, de la B (micropalanca rectangular) a la F (micropalanca triangular). Está señalada la punta E, utilizada para la realización de las medidas de AFM. (b) A modo de ejemplo, imagen de una de las puntas. Imágenes tomadas de <https://www.brukerafmprobes.com/p-3444-mlct.aspx>

### 3.4.3.2 Punta NSC36

El segundo tipo de sonda utilizada fue NSC36 tipless Cr-Au (MikroMasch, Bulgaria). El recubrimiento de cromo y oro en la parte posterior de las micropalancas mejora la reflexión del láser y optimiza la señal recibida, a pesar de tener una constante de muelle superior a las micropalancas anteriores. Además, el radio nominal de estas puntas es ligeramente menor, por lo que disminuye la adhesión entre la punta y la muestra durante la medida<sup>77</sup>.

Las medidas de propiedades mecánicas se realizaron con la micropalanca B (figura 3.27a y b), que posee una constante de muelle de aproximadamente 2 N/m, un radio de punta entre 12 y 20 nm y una frecuencia de resonancia típica de 130 Hz (que puede variar entre 45 y 240 Hz).



**Figura 3.27** (a) Imagen y (b) representación esquemática de las tres micropalancas que componen la sonda NSC36 tipless Cr-Au.

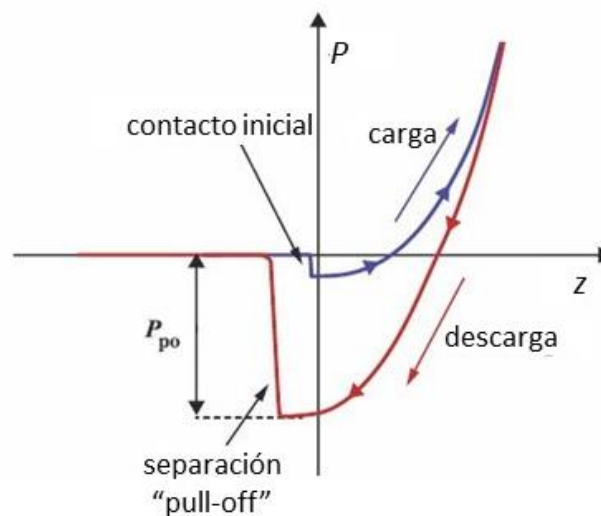
Con la punta NSC36 se registraron mapas de propiedades mecánicas de  $70 \times 70$  indentaciones en áreas de  $200 \times 200$  y  $250 \times 250 \text{ nm}^2$ . La velocidad de adquisición de datos se estableció en 1 Hz, mientras que la fuerza máxima típica que se aplicó en cada una de las curvas era de aproximadamente 3 nN. Con estas características, se producían indentaciones con penetraciones del orden de los 10 nm.

#### 3.4.3.3 Modelo mecánico

El análisis de los datos de fuerza frente a desplazamiento se llevó a cabo con ayuda del programa MFP3D en Igor Pro v6.37. Para ello, se eligió un modelo mecánico que describiera adecuadamente el contacto entre la punta y la muestra. La teoría de Hertz considera que el tanto el indentador como la muestra son dos esferas que se deforman de manera puramente elástica al entrar en contacto. No tiene en cuenta ni la posible interpenetración entre ellas, ni la influencia de fuerzas externas tales como las fuerzas de adhesión <sup>78</sup>. Dado que, en el caso de un experimento de indentación por AFM, el extremo de la punta se aproxima a una esfera rígida, existen estudios previos que sugieren que el modelo de Hertz puede aplicarse cuando la razón entre la fuerza de adhesión y la fuerza neta total,  $P_a/P \ll 1$  <sup>79</sup>. En los ensayos realizados con la punta MLCT, este cociente osciló entre 0.1 y 1, mientras que con la NSC36,  $P_a/P \approx 0.5$ . Es decir, con ambos indentadores, las fuerzas de adhesión no se pueden despreciar y, por tanto, el modelo de Hertz no es aplicable.

Los modelos mecánicos más ampliamente empleados para describir el contacto mecánico entre la punta de un AFM y un material elástico, teniendo en cuenta las fuerzas de adhesión, son el modelo JKR (Johnson, Kendall y Roberts) <sup>80</sup> y el modelo DMT (Derjaguin, Muller y Toporov) <sup>81</sup>. JKR considera que las fuerzas de adhesión son de corto alcance y se tienen en cuenta sólo dentro del área de contacto, mientras que DMT tiene en cuenta estas fuerzas únicamente en la periferia del contacto <sup>78</sup>. La elección de un modelo u otro puede realizarse en base al parámetro adimensional de Tabor  $\mu$ , que define la razón entre las deformaciones asociadas a la adhesión frente a aquéllas puramente elásticas. Cuando  $\mu > 5$ , se aplica el modelo JKR y cuando  $\mu < 0.1$ , se utiliza DMT <sup>79,82,83</sup>. Teniendo en cuenta las curvas de fuerza-deformación resultantes con las puntas utilizadas durante estos experimentos, y las propiedades mecánicas del SEBS y sus nanocompuestos, se obtuvieron en todos los casos valores del parámetro de Tabor  $\mu > 19$ , por lo que el modelo JKR es el más apropiado para analizar las medidas.

En un experimento, se va acercando la punta del AFM hasta que hace contacto con la superficie de la muestra y luego se hace el camino inverso, mientras se registra de forma continua la deflexión,  $\delta$ , en la micropalanca y el desplazamiento piezoeléctrico  $z$ . De la deflexión, suponiendo que es pequeña y conocida la constante elástica de la micropalanca, se calcula la fuerza  $P$  aplicando ley de Hooke. Con ello se puede llegar a construir un diagrama de fuerza frente a desplazamiento, tanto durante un ciclo de carga como de descarga (figura 3.28). Muy cerca de la superficie, la punta salta hacia ella cuando el gradiente de la fuerza de interacción excede a la constante elástica de la micropalanca. A partir del punto de contacto inicial, el indentador penetra la muestra y puede dar lugar a una deformación elástica y plástica. La fuerza aplicada aumenta hasta un valor máximo, donde se invierte el desplazamiento y empieza el ciclo de descarga. Al final del ciclo tiene lugar una brusca separación (“pull-off”) donde la constante elástica se sobrepone a la fuerza de interacción <sup>84</sup>.



**Figura 3.28** Diagrama esquemático fuerza-desplazamiento en un experimento de AFM donde interviene la fuerza de adhesión.

El modelo JKR, al tener en cuenta la adhesión, incorpora tanto tensiones de tracción como de compresión. Así, al entrar en contacto las dos esferas elásticas, el radio de contacto,  $a$ , se ve modificado con respecto a la teoría de Hertz y se puede expresar como <sup>80,85</sup>.

$$a^3 = \frac{R}{K} \left\{ P + 3\pi\gamma R + (6\pi\gamma R P + (3\pi\gamma R)^2)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (3.3)$$

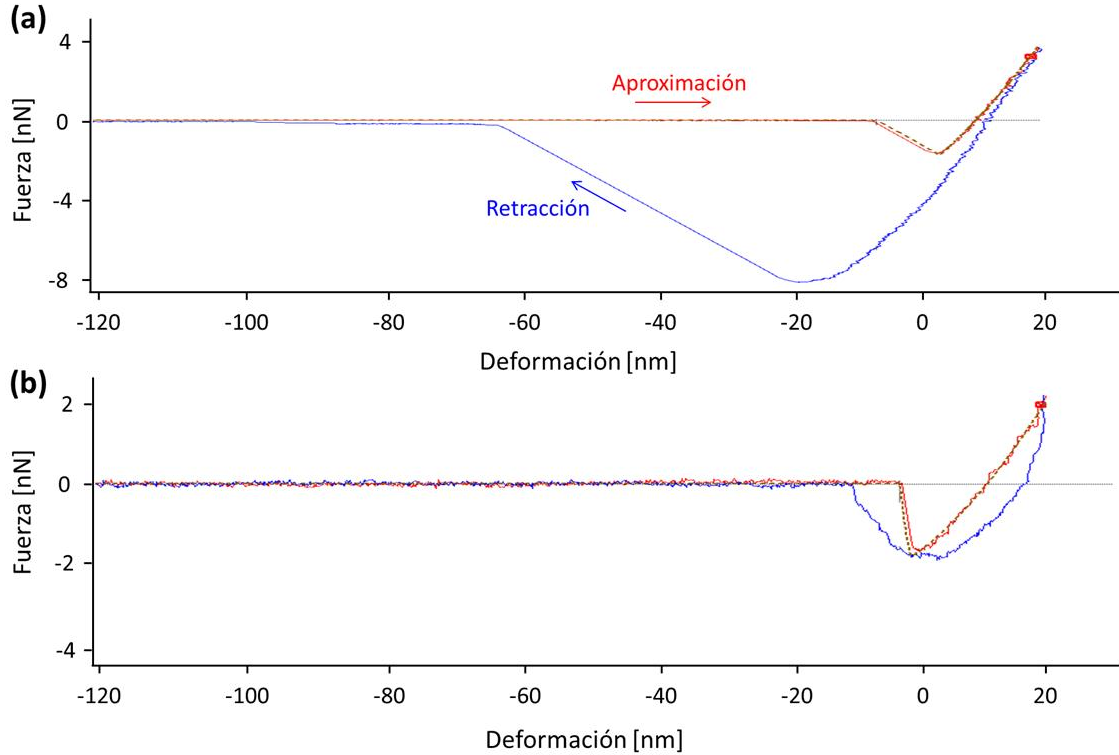
donde  $R$  y  $K$  son, respectivamente, el radio y la constante elástica normalizados de las dos esferas,  $P$  es la fuerza aplicada y  $\gamma$  es la energía interfacial.

También se puede derivar la distancia entre la punta y la muestra o profundidad de deformación,  $D = z - \delta$ , que de acuerdo al modelo JKR adopta la siguiente forma:

$$D = \frac{a^2}{R} \left\{ 1 - \frac{2}{3} \left( \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} \quad (3.4)$$

siendo  $a_0$  el radio de contacto para  $P = 0$ .

A partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4 se podría en principio calcular el módulo elástico reducido y la fuerza de adhesión de un material, sin embargo, en la práctica no suele ser posible porque es difícil conocer el radio de contacto con precisión. Se debe recurrir a realizar un ajuste de los datos experimentales siguiendo diferentes métodos<sup>86</sup>, que suelen venir implementados en el software instrumental.



**Figura 3.29** Curvas de fuerza frente a desplazamiento para una muestra de SEBS con grafeno con una punta MLCT E (a) y NSC36 (b). Con una línea roja se representa la curva de carga y con una línea azul la curva de descarga. La línea gris discontinua es el ajuste del modelo JKR.

Por último, es necesario aclarar que el análisis de los datos de  $P-h$ , se ha efectuado sólo en las curvas de carga. Estudios anteriores han demostrado que la curva de descarga no se ajusta al modelo JKR debido a varios factores, como la rigidez introducida por la micropalanca o los largos periodos de contacto punta-muestra <sup>87</sup>, que en ambos casos provocan una desviación de la curva obtenida respecto al modelo predicho por JKR.

En la figura 3.29 se incluyen a modo de ejemplo las curvas típicas carga-descarga registradas en este AFM con la punta MLCT E (a) y NSC36 B (b) en una muestra de SEBS con grafeno. Con una línea roja se representa la curva de carga y con una azul la curva de descarga. El ajuste del modelo JKR se representa con una línea discontinua gris que reproduce fielmente la curva de carga.



## 4. Estructura y propiedades mecánicas de nanocompuestos con matrices termoplásticas y grafeno

---

El interés de la ciencia y la industria por conseguir materiales cada vez más ligeros, pero igualmente resistentes, ha sido continuo. A esta tendencia se suma además la necesidad de lograr materiales multifuncionales capaces de aglutinar propiedades de diferente naturaleza, como la conductividad eléctrica o térmica. Los materiales poliméricos compuestos con un refuerzo de tipo carbonáceo han demostrado ser una alternativa muy atractiva para estos desafíos, incorporando propiedades difíciles de conseguir con refuerzos convencionales <sup>88-90</sup>. Estos mismos estudios señalan, sin embargo, que el rendimiento de un material compuesto es muy dependiente de la interacción entre la matriz y el polímero. Aspectos como el grado de dispersión y la naturaleza de esta interacción son determinantes en la optimización de las propiedades del material, de ahí que una gran parte de los estudios dedicados a este tema se hayan centrado precisamente en buscar opciones viables que garanticen una buena dispersión del refuerzo en la matriz polimérica <sup>10,12,26,27</sup>.

En la década de los 90, se popularizó el uso de nanotubos de carbono (CNT) a modo de refuerzo a partir del trabajo de Iijima <sup>91</sup>. Los CNT son un nanomaterial carbonáceo de una sola dimensión con propiedades mecánicas sobresalientes (su módulo de Young alcanza valores de hasta 1.2 TPa) y con baja densidad (1.8 g/cm<sup>3</sup>) <sup>92</sup>. Los materiales poliméricos pueden reforzarse con dos tipos diferentes de CNT: aquéllos que incorporan una sola lámina de grafito enrollada a modo de cilindro, denominados nanotubos de carbono de pared simple, o los que incluyen más de dos cilindros coaxiales enrollados unos sobre otros (pared múltiple). Las grandes fuerzas de van der Waals que actúan entre los nanotubos provocan que éstos tengan una enorme tendencia a la aglomeración, al mismo tiempo que su amplia superficie provoca un aumento notable en la viscosidad de la matriz donde se añaden. Además, el carácter inerte del material dificulta su adhesión con la matriz <sup>93</sup>, impidiendo una transferencia óptima de tensiones entre ambos. En la bibliografía pueden encontrarse multitud de trabajos en los que se trata el

modo de resolver estos problemas <sup>12</sup>, como puede ser el uso de la ultrasonificación <sup>88</sup> o la modificación química <sup>94</sup> para mejorar la dispersión del refuerzo en la matriz.

A pesar de las prometedoras propiedades de los CNT, estos materiales se enfrentan a tres grandes problemas: tienden a aglomerarse durante el procesado, resulta complicado controlar su diámetro y la forma en la que la lámina de átomos se enrolla y, por último, su alto coste. Esto ha provocado que en los últimos años gran parte de la atención recibida por los refuerzos carbonáceos se haya centrado en el grafeno, un material capaz de ofrecer propiedades mecánicas y eléctricas que compiten con las encontradas en los nanotubos de carbono, como por ejemplo, un módulo aproximado de 1 TPa para una sola capa de átomos de carbono <sup>95</sup>, pero que resulta más barato de producir y no requiere un control exhaustivo de su helicidad. En 2006, Nicholas A. Kotov escribía lo siguiente en su artículo publicado en la revista *Nature* <sup>96</sup> “Cuando las fibras de carbono simplemente no funcionan, pero los nanotubos son demasiado caros, ¿dónde puede ir a buscar un científico, consciente de los costes, un compuesto conductor práctico? La respuesta podría estar en el grafeno”.

Durante esta última década, se han empleado diversas estrategias orientadas a la incorporación de pequeñas cantidades de grafeno a matrices poliméricas, tal y como ya se ha mencionado en el capítulo 1, poniéndose de manifiesto el enorme potencial de este refuerzo para la mejora de las propiedades físicas del polímero, y dando lugar a nanocompuestos multifuncionales que resultan muy competitivos respecto a los de CNT <sup>22,26-29</sup>. El desarrollo de materiales flexibles basados en grafeno crece día a día, y surgen nuevos nanocompuestos con una adecuada combinación de propiedades mecánicas, térmicas, de resistencia a la degradación química, eléctricas, de barrera, ópticas, etc. Como consecuencia, las aplicaciones se expanden y abarcan campos muy diversos como la industria fotovoltaica, la biomedicina, la electrónica, la electromecánica, la electroquímica, la optoelectrónica, etc. <sup>22,28</sup>.

En esta tesis doctoral se aborda el estudio de las propiedades mecánicas y la nanoestructura de nanocompuestos poliméricos basados en matrices termoplásticas y grafeno, concebidos para aplicaciones en la industria del transporte. Se han investigado dos tipos de matrices: iPP, que es una poliolefina ampliamente implantada en el mercado y con un coste de producción bajo; y PEEK, que es un poliéster de altas prestaciones, con un coste significativamente más alto e ideado para aplicaciones mucho

más específicas. La incorporación de grafeno a estas matrices tiene como meta ampliar el abanico de sus funciones, ya que podrían utilizarse como sensores en componentes de automóviles (iPP) o aeronaves (PEEK). Además, en el siguiente capítulo se estudia una segunda etapa, en la que estos nanocompuestos se integran junto con tejido de fibra de carbono en sistemas multilaminares, lo que introduce un refuerzo añadido que los hace idóneos como componentes estructurales.

Los nanocompuestos de iPP y PEEK investigados fueron preparados por el grupo del ICTP-CSIC y suministrados en forma de películas. La dispersión de grafeno en las mismas fue optimizada a través de estrategias *ad hoc* que se describen en los apartados siguientes. Es importante destacar que, tanto el origen de los componentes (homopolímeros y grafeno), como las rutas de incorporación del grafeno y las condiciones de procesado de los nanocompuestos, se eligieron para que el ciclo completo de preparación de los nanocompuestos resultara escalable industrialmente.

El objetivo de este capítulo es estudiar en profundidad los cambios producidos en la nanoestructura de las matrices termoplásticas por la presencia del grafeno y sus posibles consecuencias en las propiedades mecánicas. Para ello, se ha empleado la técnica de indentación instrumentada a escala micrométrica, es decir, el tamaño de las indentaciones se aproxima a unas pocas micras. De esta forma, se ha obtenido información sobre el refuerzo global del material con la incorporación del grafeno, así como del estado de agregación de este último. Estudios previos han demostrado que la técnica de indentación instrumentada es de gran utilidad para evaluar el incremento mecánico que resulta de la incorporación de un nanorrefuerzo de tipo grafeno a una matriz termoplástica<sup>12,32,97-99</sup> o termoestable<sup>12,100,101</sup>. Por ejemplo, en polipropileno, se han detectado aumentos muy considerables de las propiedades mecánicas (de hasta  $\approx 300$  % de dureza) al añadir una pequeña cantidad de óxido de grafeno<sup>98</sup>. En materiales con mayor rigidez molecular, como el politereftalato de etileno (PET), se han podido determinar los incrementos mecánicos y el cambio en la fluencia del sustrato al recubrirlo con una película de grafeno<sup>97</sup>. Otro caso interesante es el de las matrices hidrofílicas como el alcohol polivinílico, donde la indentación instrumentada ha servido para poner de manifiesto que el mecanismo de refuerzo del grafeno (y del óxido de grafeno) está basado en un cambio de afinidad a la humedad ambiental<sup>99</sup>. Finalmente, cabe también destacar la capacidad de esta técnica para ahondar en el mecanismo de refuerzo de cargas carbonáceas. En concreto, para nanocompuestos de iPP se ha podido

separar el incremento mecánico debido a las propiedades intrínsecas del refuerzo, de aquél que surge como consecuencia de las modificaciones en la estructura de la matriz <sup>12,102</sup>.

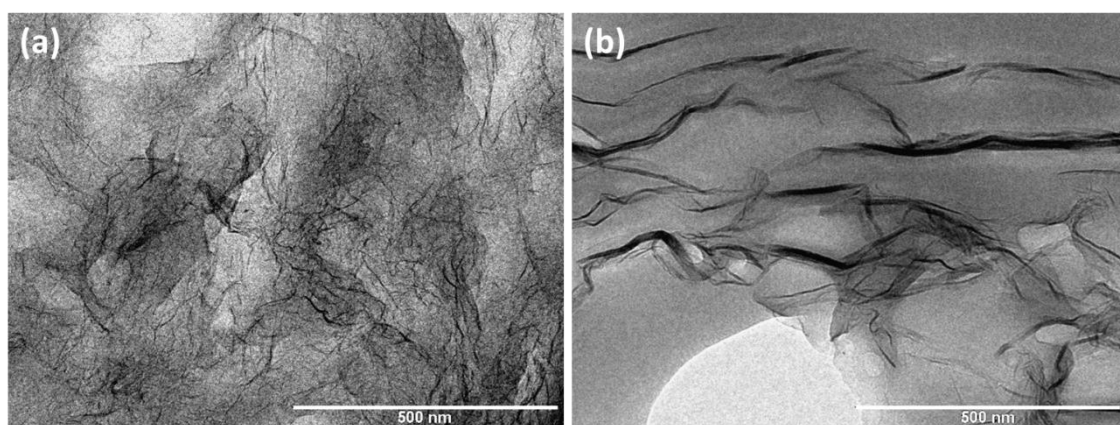
Por tanto, en este capítulo se ofrece un estudio de las propiedades mecánicas, mediante indentación instrumentada, de una serie de nanocompuestos de iPP y PEEK, en función del tipo y contenido de grafeno, con referencia a la nanoestructura. Además, para algunas de estas series, se discutirá el mecanismo de refuerzo del grafeno, en base a una comparación entre los datos de indentación, y aquéllos derivados de experimentos macroscópicos de tracción.

## 4.1 Nanocompuestos de iPP reforzado con grafeno

La incorporación de grafeno a PP suscita un gran interés, especialmente debido a que las poliolefinas son fácilmente procesables, moldeables y reciclables <sup>103-105</sup>. De esta manera, se han podido generar materiales con propiedades semiconductoras y de transporte óptico/fotónico excelentes, además de aumentar sus propiedades mecánicas de manera considerable <sup>22,104-106</sup>. Sin embargo, las rutas que se han propuesto hasta la fecha para la incorporación eficiente del grafeno en la matriz involucran reacciones de varios pasos, difícilmente escalables, o utilizan derivados del grafeno que no inducen conductividad eléctrica, como el óxido de grafeno.

Como ya se ha mencionado repetidamente en esta tesis doctoral, el primer factor clave que determina las propiedades finales de un nanocompuesto es la adecuada dispersión del refuerzo. Para tal fin, el acoplamiento directo del grafeno a las cadenas de la matriz es, potencialmente, la estrategia más efectiva, pero su baja reactividad con iPP (y también con PEEK, la segunda matriz termoplástica considerada en este capítulo) obliga a considerar otras estrategias. Cabe destacar los resultados obtenidos utilizando la polimerización *in-situ* <sup>107,108</sup>, la mezcla en el fundido <sup>98,104</sup> y la unión covalente de un derivado comercial del PP a la superficie del grafeno <sup>105,109,110</sup>. Siguiendo este último acercamiento, en el laboratorio del ICTP-CSIC se utilizó la acilación de Friedel-Crafts para obtener un nanorrefuerzo basado en grafeno unido covalentemente a cadenas de bajo peso molecular de PP <sup>37</sup>. Los nanocompuestos preparados con pequeñas cantidades de grafeno, modificado y sin modificar, presentaron conductividades eléctricas muy parecidas, en torno a  $\approx 0.1 - 0.2$  S/m para un contenido de grafeno del 2 % vol <sup>63</sup>. Hay

que tener en cuenta que la modificación química de la superficie del grafeno disminuye en un 50% la conductividad eléctrica del refuerzo antes de ser incorporado a la matriz. Las micrografías obtenidas por TEM y SEM confirmaron que la modificación química del grafeno mejora significativamente la dispersión del refuerzo en la matriz polimérica, como puede observarse en la figura 4.1. Además, se encontraron diferencias importantes en cuanto a la estabilización térmica de los nanocompuestos, siendo mucho mejor en aquellos materiales que incorporaban grafeno funcionalizado y especialmente para mayores contenidos en grafeno <sup>63</sup>.



**Figura 4.1** Micrografía TEM de las muestras de G-PP/iPP3 (a) y G/iPP2 (b). La barra de escala representa, en ambos casos, 500 nm.

A continuación, se pretenden analizar los cambios en el módulo de almacenamiento, la dureza y la nanoestructura que se producen por la inclusión de grafeno modificado. Para ello se van a caracterizar, por un lado, muestras de iPP sin ningún tipo de refuerzo y, por otro lado, materiales con matriz de iPP con grafeno comercial (G/iPP) y grafeno modificado químicamente (G-PP/iPP) en diferentes concentraciones.

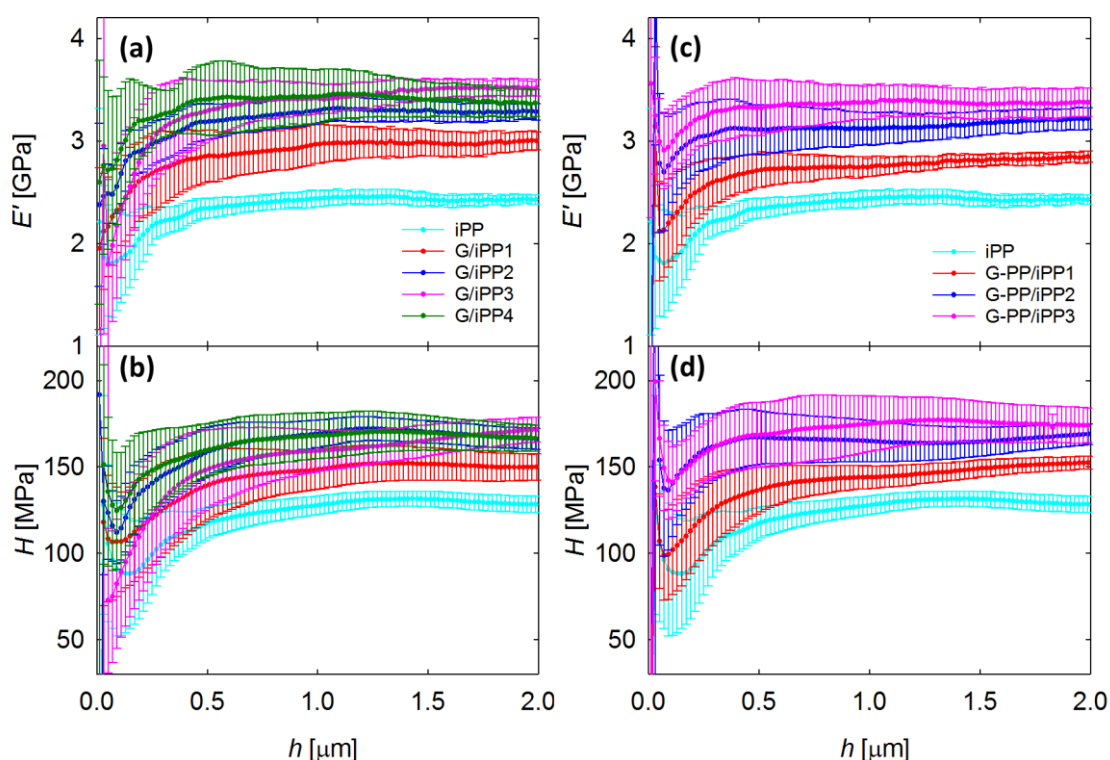
#### **4.1.1 Estudio de la influencia del grafeno en las propiedades mecánicas**

En las figuras 4.2a y 4.2b se muestran los cambios en el módulo de almacenamiento y la dureza, respectivamente, en función de la penetración para las muestras con grafeno comercial, y en las figuras 4.2c y 4.2d para las muestras con grafeno modificado químicamente. En todos los casos se ha utilizado una barra de error para señalar la desviación estándar, que surge al analizar un mínimo de 10 indentaciones en cada uno de los materiales en diferentes localizaciones.

Resulta llamativo, en primer lugar, el aumento de las propiedades mecánicas que experimentan estas muestras para penetraciones inferiores a 500 nm. Este incremento suele asociarse a los errores que se producen en el calibrado de la punta cuando no se toman en consideración las interacciones punta-muestra a penetraciones tan pequeñas

12,49

Para  $h > 0.5 \mu\text{m}$ , los datos recogidos de módulo de almacenamiento y dureza permanecen constantes con la penetración, lo que sugiere una distribución homogénea del refuerzo y de la morfología de la matriz a lo largo del espesor y de la superficie de la muestra.



**Figura 4.2** Variación del módulo de almacenamiento y la dureza en función de la penetración para los nanocompuestos con grafeno comercial (a y b) y con grafeno modificado (c y d). La denominación de las muestras aparece descrita en la tabla 2.1.

En la figura 4.3a se representa el módulo de almacenamiento a  $h = 2 \mu\text{m}$  en función del contenido en grafeno para las muestras con grafeno comercial (círculos negros) y modificado químicamente (círculos blancos). Una comparación similar se realiza para la dureza en la figura 4.3b. La tabla 4.1 recoge los datos de la figura 4.3, junto con el incremento que experimentan estas propiedades respecto al polímero de partida iPP.

A través de este análisis es posible ver de manera clara que tanto el módulo de almacenamiento como la dureza aumentan con el contenido en grafeno hasta alcanzar incrementos que pueden llegar al  $\approx 50\%$ , para contenidos de grafeno de 2% vol. A partir de esta concentración, el módulo de almacenamiento y la dureza se estabilizan, probablemente por la aglomeración del grafeno a concentraciones tan elevadas. Hay que señalar que no se observa ninguna diferencia significativa entre las propiedades de los nanocompuestos que incluyen grafeno modificado químicamente, respecto al comercial.

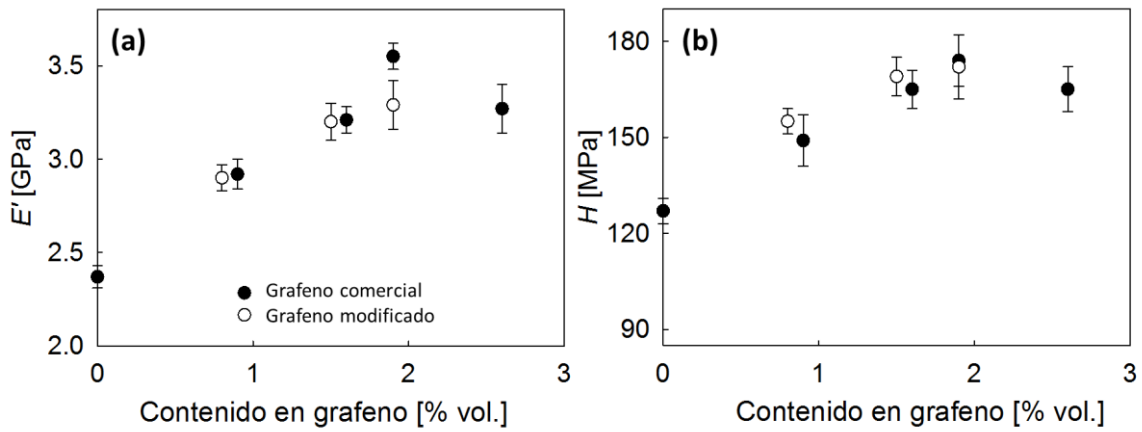


Figura 4.3 (a) Módulo de almacenamiento y (b) dureza, para  $h = 2 \mu\text{m}$ , en función del contenido en grafeno, para las muestras con grafeno modificado (círculos blancos) y grafeno sin modificar (círculos negros).

Tabla 4.1 Propiedades mecánicas ( $h = 2 \mu\text{m}$ ), incluyendo desviación estándar, para iPP y sus nanocompuestos. Las dos últimas columnas hacen referencia a la mejora relativa en las propiedades mecánicas respecto al iPP, siendo  $\Delta E' = (E' - E'_{iPP})/E'_{iPP}$  y  $\Delta H = (H - H_{iPP})/H_{iPP}$ .

Muestra	Contenido en grafeno (% vol.)	$E'$ [GPa]	$H$ [MPa]	$\Delta E'$	$\Delta H$
iPP	-	$2.37 \pm 0.06$	$127 \pm 4$		
G/iPP1	0.9	$2.92 \pm 0.08$	$149 \pm 8$	0.23	0.17
G/iPP2	1.6	$3.21 \pm 0.07$	$165 \pm 6$	0.35	0.30
G/iPP3	1.9	$3.55 \pm 0.07$	$174 \pm 8$	0.50	0.37
G/iPP4	2.6	$3.27 \pm 0.13$	$165 \pm 7$	0.38	0.30
G-PP/iPP1	0.8	$2.90 \pm 0.07$	$155 \pm 4$	0.22	0.22
G-PP/iPP2	1.5	$3.2 \pm 0.1$	$169 \pm 6$	0.35	0.33
G-PP/iPP3	1.9	$3.29 \pm 0.13$	$172 \pm 10$	0.39	0.35

#### 4.1.1.1 Diferencias y similitudes entre indentación instrumentada y ensayos de tracción: el papel de la modificación del grafeno

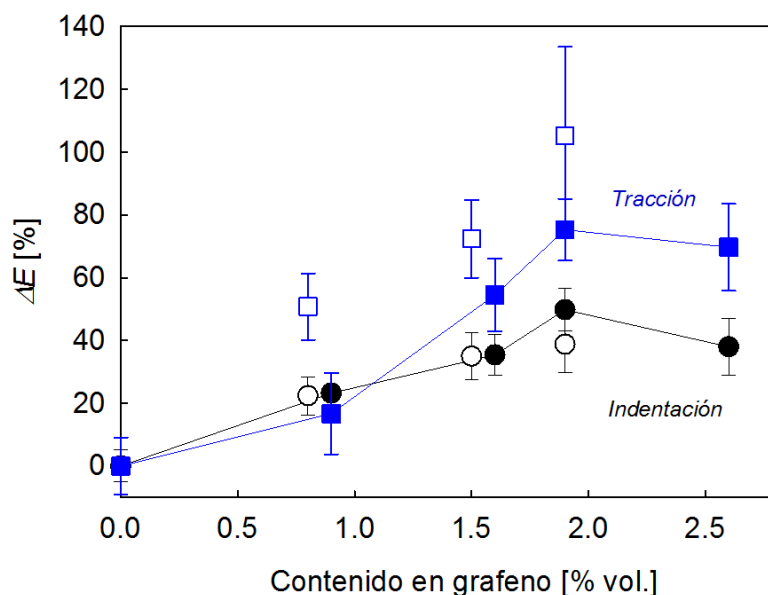
La figura 4.4 muestra los incrementos del módulo de almacenamiento medidos por nanoindentación y los del módulo elástico (módulo de Young) medido por ensayos de tracción, para las muestras con grafeno comercial (símbolos cerrados) y grafeno modificado químicamente (símbolos abiertos). Los datos del módulo de Young fueron obtenidos a partir de una caracterización previa de estas mismas muestras, llevada a cabo por el grupo del ICTP-CSIC <sup>63</sup>. En primer lugar, hay que mencionar que, a pesar de que la geometría, el principio de medida y la escala del volumen deformado, entre otros factores, son muy distintos en los experimentos de tracción y de nanoindentación <sup>12</sup>, los valores absolutos de  $\Delta E$  y las tendencias en función del contenido y tipo de grafeno son bastante parecidos.

La figura 4.4 muestra que a medida que se hace mayor el contenido en grafeno, va aumentando el módulo elástico hasta alcanzar un incremento relativo máximo del  $\approx 80\%$  por tracción ( $\approx 50\%$  para indentación), para un  $\approx 2\%$  vol. A partir de este contenido en refuerzo, las mejoras en el módulo se mantienen constantes.

Asimismo, se puede comprobar que, para nanocompuestos con grafeno comercial y bajos contenidos en grafeno, los valores de  $\Delta E$  son muy similares por ambas técnicas. Sin embargo, para estos mismos materiales y para contenidos más altos de grafeno,  $\Delta E$  en tracción es mayor. Además, es muy llamativo que, para los nanocompuestos con grafeno modificado químicamente,  $\Delta E$  sea siempre mayor en tracción, siendo la diferencia con indentación mayor cuanto más alto es el contenido de grafeno. Para poder explicar estos resultados, es necesario recordar que el modo de aplicación de la carga es distinto en cada una de estas técnicas, como lo es el campo de deformación resultante. Para la nanoindentación, las tensiones generadas debajo del indentador se extienden radialmente desde el punto inicial de contacto y el volumen de deformación aumenta continuamente a lo largo del experimento. Por el contrario, en los experimentos en tracción, la carga se aplica de manera uniaxial y el volumen deformado es constante. Por tanto, cabe esperar que en los experimentos de tracción, las láminas de grafeno se orienten preferentemente en planos cuya normal sea perpendicular a la dirección de carga, lo que debe incrementar el efecto reforzante en esa dirección. Esto



explicaría la observación de que los incrementos mecánicos en tracción se separan progresivamente de los de nanoindentación cuanto mayor es el contenido en grafeno.



**Figura 4.4** Comparación de los incrementos relativos de módulo obtenidos por experimentos de tracción para grafeno comercial ■ y grafeno modificado □, y por nanoindentación para grafeno comercial ● y grafeno modificado ○, en función del contenido en grafeno.

Por otro lado, el hecho de que  $\Delta E$  sea significativamente mayor por tracción que por indentación para el caso de grafeno modificado puede explicarse en base a la mejor dispersión del refuerzo en la matriz polimérica, lo que facilitaría la orientación de las láminas de grafeno a lo largo del eje de carga. Además, las cadenas de bajo peso molecular de PP ancladas a la superficie del grafeno pueden interaccionar con las cadenas de la propia matriz polimérica, creando entrecruzamientos físicos que facilitarían la orientación del refuerzo a lo largo del eje uniaxial.

#### 4.1.2 Cambios estructurales con la incorporación del refuerzo y su efecto sobre las propiedades mecánicas

Los cambios en la nanoestructura de iPP con la incorporación de grafeno se investigaron mediante WAXD. La tabla 4.2 incluye los valores de la cristalinidad, así como del tamaño mínimo de coherencia cristalina perpendicular a los planos (110), para iPP y varios nanocompuestos. La posición de los máximos de difracción está de acuerdo con la fase  $\alpha$  del iPP, descrita por una celdilla monoclinica <sup>111</sup>.

**Tabla 4.2** Cristalinidad,  $X_c$ , y tamaño mínimo lateral de coherencia cristalina perpendicular a los planos (110),  $D_{110}$ , para iPP y varios nanocompuestos.

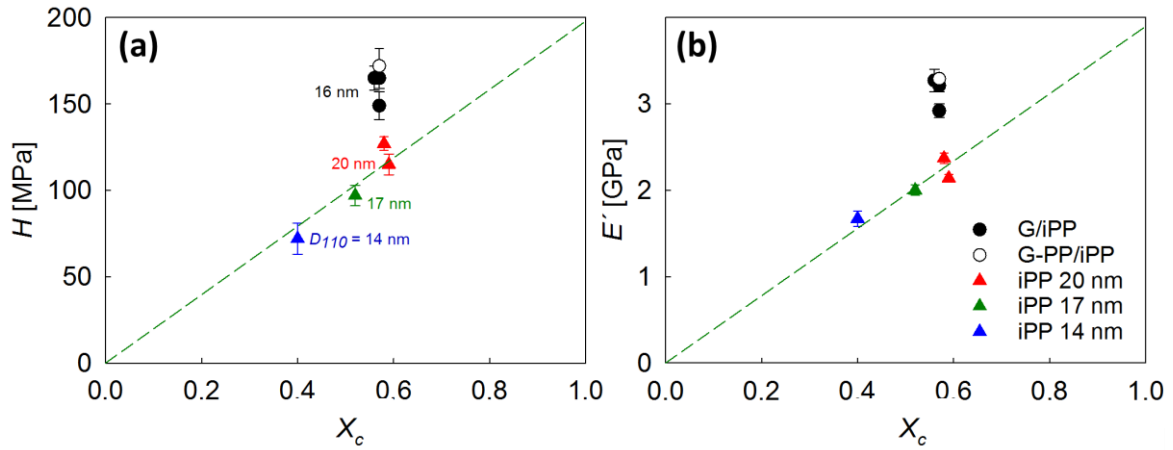
Muestra	$X_c$	$D_{110}$ [nm]
<b>iPP</b>	0.58	19.9
<b>G/iPP1</b>	0.57	15.5
<b>G/iPP2</b>	0.57	15.5
<b>G/iPP4</b>	0.56	15.5
<b>G-PP/iPP3</b>	0.57	15.5

La tabla 4.2 parece indicar que la incorporación de grafeno en el material no supone ninguna diferencia significativa en la cristalinidad de las muestras, aunque sí un ligero descenso en el tamaño de cristal. Para poder cuantificar el efecto de la disminución del tamaño de cristal de los nanocompuestos sobre las propiedades mecánicas, se prepararon muestras adicionales de iPP en unas condiciones de cristalización controladas, que posteriormente fueron analizadas por WAXD y nanoindentación. La tabla 4.3 incluye las características de estas nuevas muestras: una de ellas, fundida y enfriada rápidamente empleando nitrógeno líquido; una segunda, fundida y enfriada en condiciones ambientales, y una última muestra cristalizada a  $T_c = 132$  °C desde el fundido.

**Tabla 4.3** Cristalinidad,  $X_c$ , tamaño mínimo lateral,  $D_{110}$ , módulo de almacenamiento,  $E'$ , y dureza,  $H$ , para tres muestras de iPP cristalizadas bajo condiciones controladas.

Muestra	$X_c$	$D_{110}$ [nm]	$E'$ [GPa]	$H$ [MPa]
<b>Cristalizada en N<sub>2</sub> líquido</b>	0.40	14.2	$1.67 \pm 0.09$	$72 \pm 9$
<b>Cristalizada en condiciones ambientales</b>	0.52	16.8	$2.00 \pm 0.06$	$97 \pm 6$
<b><math>T_c = 132</math> °C</b>	0.59	19.9	$2.14 \pm 0.04$	$115 \pm 6$

En la figura 4.5 se utilizan los datos recogidos en la tabla 4.3 de muestras de iPP puro con objeto de evaluar la relación entre las propiedades mecánicas y la cristalinidad, utilizando el mismo código de colores. Además, se ha incluido con un símbolo rojo la muestra de iPP puro detallada en la tabla 4.2, cristalizada lentamente dentro de la prensa donde se prepararon todos los nanocompuestos y que presenta el mismo tamaño de cristal promedio que la muestra  $T_c = 132$  °C. Se puede observar que  $H$  y  $E'$  tienen una tendencia similar en función de la cristalinidad de las muestras, por lo que el análisis que se detalla a continuación se va a centrar exclusivamente en la dureza.



**Figura 4.5 (a) Dureza y (b) módulo de almacenamiento en función de la cristalinidad de iPP, de los nanocompuestos con grafeno comercial (●) y con grafeno modificado químicamente (○); iPP cristalizado desde el fundido: a  $T_c = 132$  °C y lentamente dentro de la prensa (▲), durante el enfriamiento en condiciones ambientales (▲) y enfriado con la ayuda de  $N_2$  líquido (▲). En la figura (a) se indica el tamaño de cristal,  $D_{110}$ , asociado a cada una de las muestras.**

De acuerdo a lo presentado en la introducción (ecuación 1.32), la dureza puede considerarse una propiedad aditiva respecto a la dureza de las regiones cristalinas,  $H_c$ , y amorfas,  $H_a$ , que contribuyen en función de la fracción de material de cada fase<sup>53</sup>. Dado que la temperatura de transición vítrea de iPP se encuentra por encima de la temperatura ambiental, a la que se han realizado los experimentos, se puede considerar que  $H_a \approx 0$ <sup>102</sup>. En consecuencia, la expresión de la dureza queda reducida a:

$$H = X_c \cdot H_c \quad (4.1)$$

Por tanto, los datos de  $H$  y  $X_c$  de las muestras de iPP de la figura 4.5 deberían poder ajustarse mediante una regresión lineal que pase por el origen (representada por una línea recta discontinua) según la ecuación 4.1. Nótese que, en esta representación,  $H = 0$  para  $X_c = 0$  y  $H = H_c$  para  $X_c = 1$ . Es de destacar que la desviación de los datos experimentales de iPP sobre la línea recta se encuentra dentro del error, y esto sugiere que el tamaño de cristal no influye en las propiedades mecánicas dentro del intervalo considerado ( $14 \text{ nm} < D_{110} < 20 \text{ nm}$ ). Según esto, se puede calcular un valor de  $H_c$  común para todas las muestras de iPP, a partir de la extrapolación de la recta de regresión lineal para  $X_c = 1$ , dando como resultado  $H_c \approx 200 \text{ MPa}$ .

La figura 4.5 también muestra que los datos de los nanocompuestos se desvían claramente de la recta de regresión lineal antes descrita para el iPP. Dado que el tamaño de cristal en los nanocompuestos es del mismo orden que los considerados para el iPP, puede inferirse que los incrementos mecánicos al incorporar grafeno no vienen afectados por cambios en la nanoestructura de la matriz.

En este punto, hay que resaltar la utilidad de la técnica de indentación para el análisis del mecanismo de refuerzo del grafeno en la matriz de iPP. Mediante indentación, se puede separar la contribución mecánica asociada a cambios estructurales de la matriz de las mejoras asociadas a las propiedades intrínsecas del grafeno (incluyendo la interacción con la matriz). Esto supone una gran ventaja frente a otro tipo de experimentos mecánicos, como los de tracción, en los que la orientación del refuerzo a lo largo de la dirección axial produce un incremento adicional.

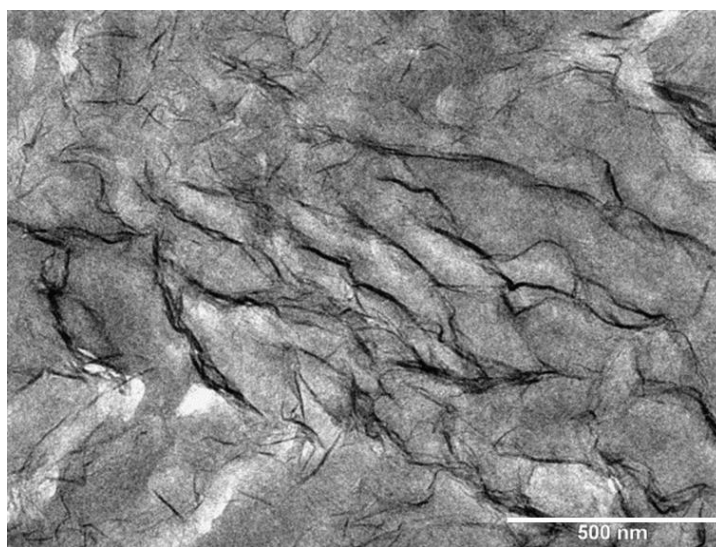
## 4.2 Nanocompuestos de PEEK y grafeno

El PEEK es un polímero termoplástico semicristalino con muy buenas propiedades mecánicas y de gran interés para la industria aeroespacial por su excelente estabilidad térmica, su carácter químico inerte y su durabilidad <sup>112,113</sup>. El paso definitivo para poder utilizar este material en numerosos componentes de las aeronaves pasa por conferirle conductividad eléctrica, ya que, como la mayoría de los polímeros, el PEEK es un aislante eléctrico.

En la bibliografía, pueden encontrarse varios trabajos en los que se han desarrollado nanocompuestos de PEEK con refuerzos de tipo grafeno (en muchas ocasiones, óxido de grafeno), obteniéndose una mejora de las propiedades mecánicas <sup>112,114</sup>, térmicas <sup>114</sup> y tribológicas <sup>115,116</sup>, mientras que en muy pocos casos se han reportado mejoras en la conductividad eléctrica <sup>117,118</sup>. En estos dos últimos estudios, los nanocompuestos con buena conductividad eléctrica (por encima de  $10^{-3}$  S/m) presentan, en contraposición, un deterioro de las propiedades mecánicas, por lo que su aplicación práctica queda limitada.

Los materiales de PEEK y grafeno investigados en esta memoria se han preparado usando una estrategia distinta a la de los nanocompuestos de iPP, ya que no existe una ruta química que permita unir covalentemente cadenas de naturaleza similar a PEEK a

la superficie de las láminas de grafeno. Por tanto, en este caso, se utilizó una mezcla previa de grafeno con polímeros de naturaleza semejante a PEEK (compatibilizantes). La denominación de la serie de nanocompuestos puede verse en la tabla 2.2. Esta estrategia de incorporación del nanorrefuerzo se ha probado con éxito en el desarrollo de nanocompuestos de PEEK y nanotubos de carbono <sup>119</sup>. De esta manera, a través del compatibilizante se pretende inducir una interacción adecuada entre el grafeno y la matriz, que permita una buena dispersión del refuerzo. En efecto, la figura 4.6 muestra la imagen TEM de la muestra PEEK/GsPEEK(2%), donde se aprecia una distribución homogénea de las láminas de grafeno.



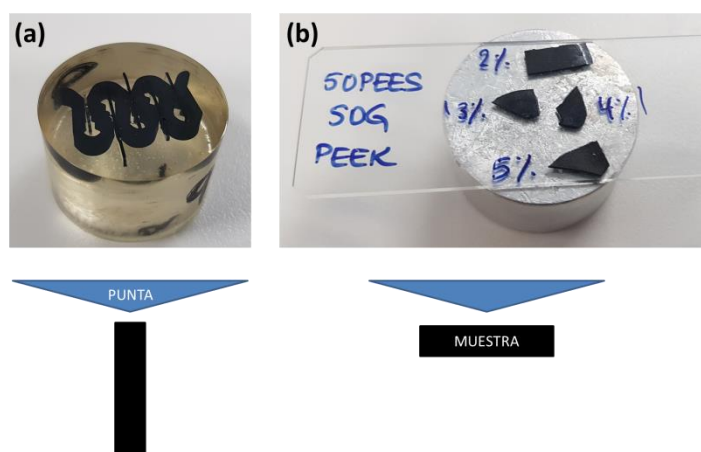
**Figura 4.6 Imagen TEM de la muestra PEEK/GsPEEK(2%). La escala representa 500 nm.**

Los diversos nanocompuestos de PEEK y grafeno se prepararon eligiendo distintos compatibilizantes solubles en disolventes orgánicos para facilitar una primera mezcla en disolución de PEEK con el grafeno. Los detalles sobre la preparación de los nanocompuestos pueden verse en el capítulo 2. Las medidas de la conductividad eléctrica en los nanocompuestos, realizadas por el grupo del ICTP-CSIC, mostraron un umbral de percolación del 2% en peso de grafeno, y una conductividad en torno a  $10^{-2}$  S/cm para los materiales que incorporaban grafeno modificado tipo GPEI y GsPEEK <sup>64</sup>.

En este apartado, se estudian las propiedades mecánicas y la estructura de varias series de nanocompuestos de PEEK y grafeno, que difieren en el tipo de compatibilizante elegido (ver tabla 2.2).

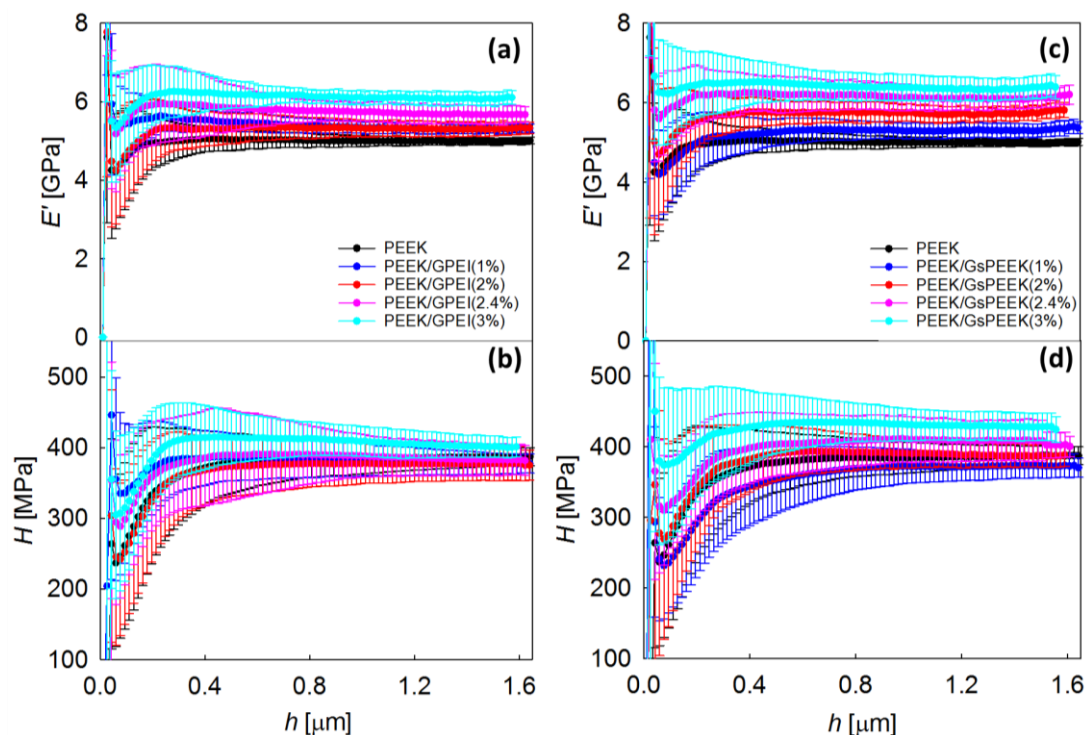
#### 4.2.1 Propiedades mecánicas mediante indentación: importancia de la dirección de aplicación de la fuerza

Dado que los diagramas WAXD de las muestras de PEEK y sus nanocompuestos, sugerían ciertas orientaciones moleculares de tipo local, tal y como se ha avanzado en el apartado 3.2.2, el estudio sobre las propiedades mecánicas se ha llevado a cabo aplicando la fuerza en paralelo y en perpendicular a las superficies basales de las muestras (figura 4.7). Para cada una de estas disposiciones, la preparación de las muestras se ha realizado de forma diferente. En la figura 4.7a, las muestras aparecen embebidas y la superficie ha sido pulida, mientras que en las medidas en perpendicular (figura 4.7b), las muestras se han pegado directamente en un soporte de vidrio.



**Figura 4.7** Fotografía de las muestras de los nanocompuestos de PEEK y representación esquemática de las disposiciones (a) en paralelo a la aplicación de la carga (muestras embebidas) y (b) en perpendicular (muestras pegadas).

Las medidas en la disposición paralela se realizaron en todos los nanocompuestos de PEEK, eligiendo localizaciones alejadas entre sí, de manera que fueran representativas de toda la superficie de cada muestra. Los resultados mostrados corresponden al promedio de al menos 25 huellas en cada uno de los materiales. En la figura 4.8 se muestra, a modo de ejemplo, las variaciones de  $E'$  y  $H$  en función del desplazamiento del indentador, para las muestras con refuerzo tipo GPEI y GsPEEK. Las barras de error indican la desviación estándar de las medidas.

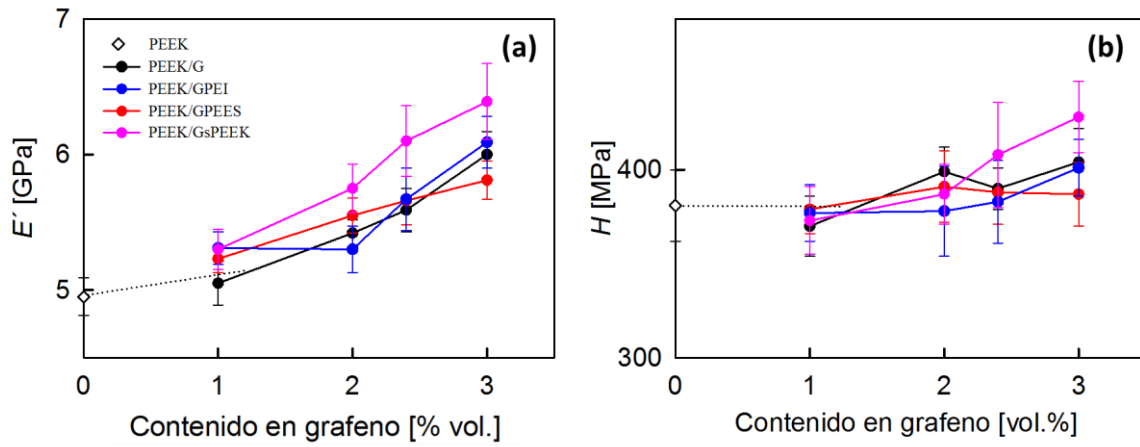


**Figura 4.8** Variación del módulo de almacenamiento y la dureza en función de la penetración para las muestras con refuerzo tipo GPEI (a y b) y GsPEEK (c y d), en disposición paralela.

Los datos de propiedades mecánicas recogidos para  $h$  inferior a  $\approx 400$  nm no se tienen en cuenta en la discusión, por la misma razón que la ya planteada para los resultados análogos de iPP (figura 4.2). Para las muestras de PEEK, y a diferencia de las de iPP, sólo es posible realizar indentaciones con penetraciones inferiores a  $1.7 \mu\text{m}$ . El PEEK es un material de altas prestaciones y, para las condiciones de preparación empleadas, adquiere una dureza  $H = 300 - 400$  MPa, frente a iPP, con  $H \approx 100$  MPa. El cabezal de alta resolución DCM, utilizado para la medida de las propiedades mecánicas, permite la aplicación de una fuerza máxima de  $20$  mN, por lo que la profundidad de la huella está limitada en el caso del PEEK. De cualquier forma, el intervalo de penetraciones es suficiente para apreciar que los valores de  $E'$  y  $H$  son constantes con la penetración para  $h > 400$  nm y esto, junto con la observación de que el error estadístico es pequeño, sugiere una homogeneidad en la dispersión del refuerzo, así como en la nanoestructura de la matriz, en toda la muestra.

De acuerdo a la preparación de los materiales descrita en el apartado 3.1.5, en cada molde de epoxi se embeben un máximo de 5 muestras. En el caso de los nanocompuestos de PEEK, cada molde contiene una muestra de PEEK, que sirve de

referencia, y otras cuatro de nanocompuestos. Por tanto, el PEEK se midió en distintos moldes y los resultados de la figura 4.8 reflejan el promedio de todas las huellas realizadas (en torno a 60 huellas). El pequeño error estadístico obtenido es un claro indicativo de la homogeneidad del material, la calidad de la superficie después del proceso de pulido y la pequeña dispersión del método de medida. Además, los nanocompuestos con grafeno presentan una desviación estándar muy similar a la obtenida en PEEK, lo que reafirma que la distribución del nanorrefuerzo a través del espesor del material es también homogénea.



**Figura 4.9** (a)  $E'$  y (b)  $H$  ( $h = 1.5 \mu\text{m}$ ) en función del contenido en grafeno (% vol.) para los nanocompuestos de PEEK/grafeno, en la disposición paralela.

La figura 4.9 y la tabla 4.4 resumen las variaciones del módulo y la dureza para una penetración fija de  $1.5 \mu\text{m}$  en todas las muestras con matriz polimérica de PEEK. De forma clara puede observarse que los nanocompuestos con un refuerzo del tipo GsPEEK presentan los datos de  $E'$  y  $H$  más elevados, lo que podría ser una ventaja en el uso de este material en aplicaciones estructurales. Sin embargo, hay que destacar que las desviaciones estándar sobre los valores medios son relativamente altas para PEEK/GsPEEK con contenidos elevados de grafeno (2.4 y 3% vol.). Este resultado puede deberse a una cierta agregación del refuerzo, tal y como sugieren las micrografías de SEM y TEM, donde pueden observarse algunos apilamientos de grafeno conectando regiones en las que se encuentra totalmente exfoliado<sup>64</sup>.

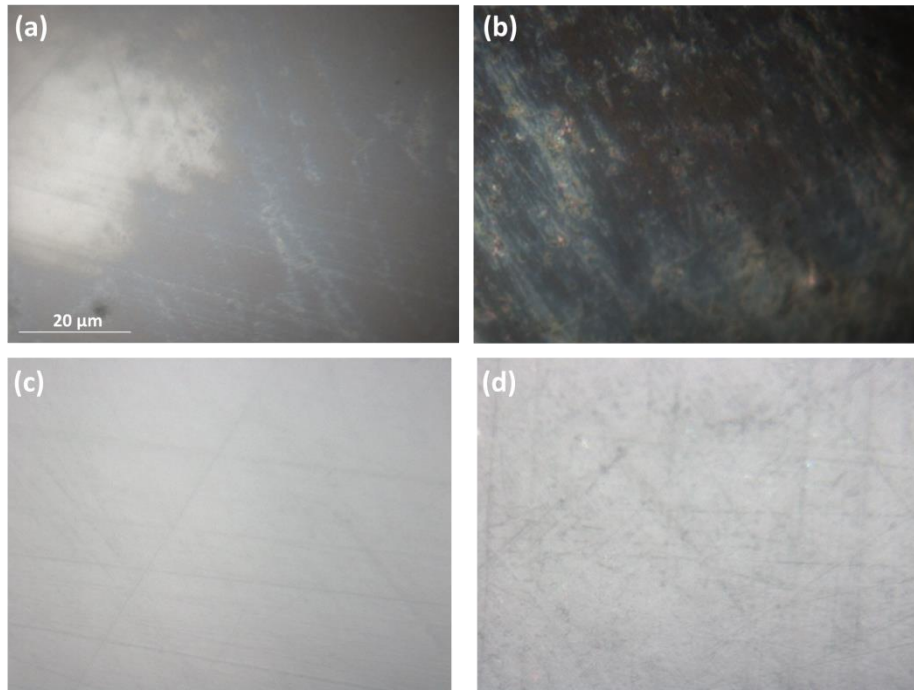


Asimismo, la figura 4.9 muestra que las propiedades mecánicas aumentan con la concentración de grafeno, para todos los tipos de refuerzos, especialmente en el caso del módulo de almacenamiento. Es interesante observar que la rapidez a la que los valores de  $E'$  y  $H$  aumentan es significativamente mayor para altos contenidos de grafeno respecto a los pequeños. Más adelante, en el apartado 4.2.3, se discute este comportamiento en base a los resultados estructurales mediante WAXD.

**Tabla 4.4 Propiedades mecánicas para las muestras de PEEK y sus nanocompuestos, con la disposición paralela ( $h = 1.5 \mu\text{m}$ ) y perpendicular ( $h = 1.2 \mu\text{m}$ ).**

		VERTICAL		HORIZONTAL	
	Tipo de refuerzo	$E'$ [GPa]	$H$ [MPa]	$E'$ [GPa]	$H$ [MPa]
-	PEEK	$5.0 \pm 0.1$	$380 \pm 20$	$5.4 \pm 0.1$	$460 \pm 10$
<b>G</b>	PEEK/G(1%)	$5.2 \pm 0.2$	$370 \pm 20$	$4.8 \pm 0.2$	$360 \pm 30$
	PEEK/G(2%)	$5.5 \pm 0.1$	$400 \pm 10$	$5.3 \pm 0.2$	$390 \pm 30$
	PEEK/G(2.4%)	$5.7 \pm 0.2$	$390 \pm 10$	$5.6 \pm 0.2$	$410 \pm 50$
	PEEK/G(3%)	$6.0 \pm 0.2$	$400 \pm 20$	$5.7 \pm 0.2$	$420 \pm 10$
<b>GPEI</b>	PEEK/GPEI(1%)	$5.4 \pm 0.1$	$380 \pm 20$	$5.4 \pm 0.1$	$410 \pm 20$
	PEEK/GPEI(2%)	$5.4 \pm 0.2$	$380 \pm 20$	$5.4 \pm 0.2$	$400 \pm 30$
	PEEK/GPEI(2.4%)	$5.7 \pm 0.2$	$380 \pm 20$	$5.9 \pm 0.2$	$380 \pm 30$
	PEEK/GPEI(3%)	$6.1 \pm 0.2$	$400 \pm 20$	$6.1 \pm 0.2$	$410 \pm 50$
<b>GPEES</b>	PEEK/GPEES(1%)	$5.3 \pm 0.1$	$380 \pm 10$	$5.1 \pm 0.2$	$400 \pm 20$
	PEEK/GPEES(2%)	$5.7 \pm 0.1$	$390 \pm 20$	$5.7 \pm 0.3$	$400 \pm 30$
	PEEK/GPEES(2.4%)	$5.7 \pm 0.2$	$390 \pm 20$	$5.7 \pm 0.3$	$420 \pm 40$
	PEEK/GPEES(3%)	$5.8 \pm 0.1$	$390 \pm 20$	$6.1 \pm 0.2$	$460 \pm 20$
<b>GsPEEK</b>	PEEK/GsPEEK(1%)	$5.4 \pm 0.2$	$370 \pm 20$	$5.3 \pm 0.2$	$360 \pm 30$
	PEEK/GsPEEK(2%)	$5.8 \pm 0.2$	$390 \pm 20$	$5.7 \pm 0.3$	$420 \pm 40$
	PEEK/GsPEEK(2.4%)	$6.1 \pm 0.3$	$410 \pm 30$	$5.6 \pm 0.3$	$410 \pm 40$
	PEEK/GsPEEK(3%)	$6.4 \pm 0.3$	$430 \pm 20$	$5.6 \pm 0.3$	$410 \pm 30$

El estudio de las propiedades mecánicas se completó con la medida de  $E'$  y  $H$  situando las muestras pegadas al soporte, lo que se ha denominado disposición perpendicular (ver esquema de la figura 4.7). En esta disposición, no se pudo optimizar la rugosidad de las superficies ya que resultó una tarea imposible situar el plano de las muestras perfectamente paralelo al de la máquina de pulido. La figura 4.10 muestra las imágenes de microscopía óptica (MO) de las superficies de las muestras de PEEK y un nanocompuesto, pegadas en horizontal (a y b), y embebidas y pulidas en vertical (c y d). Puede observarse que, para el caso horizontal, las superficies presentan más irregularidades y menos uniformidad.



**Figura 4.10** Imagen óptica de la superficie de las muestras de (a) PEEK y (b) G/PEEK(2.4%), pegadas en horizontal; (c) PEEK y (d) GsPEEK/PEEK(2.4%), embebidas y pulidas en vertical.

La figura 4.11 muestra, a modo de ejemplo, los valores de  $E'$  y  $H$  en función de la penetración del indentador para los nanocompuestos reforzados con grafeno (a y b) y con GPEES (c y d). Las muestras fueron pegadas en horizontal, es decir, con la dirección de aplicación de la carga perpendicular respecto al plano de las películas. En primer lugar, hay que destacar que las propiedades mecánicas se estabilizan a valores de  $h$  superiores a los obtenidos en las muestras medidas en paralelo (figura 4.8), como era de esperar. Además, la desviación estándar (barras de error) también es superior para las muestras pegadas que para las embebidas. Estos resultados parecen estar relacionados con la rugosidad de la superficie, mayor para el caso perpendicular.

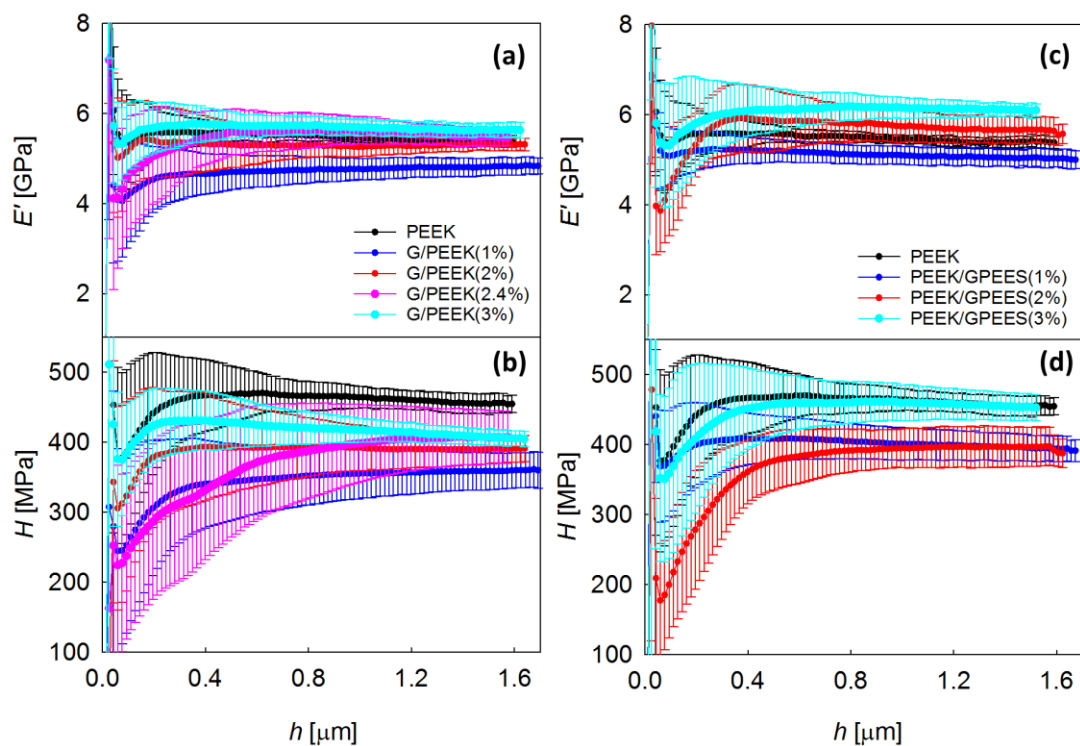


Figura 4.11 Variación del módulo de almacenamiento y la dureza con la penetración para los nanocompuestos de PEEK reforzados con grafeno (a y b) y GPEES (c y d) medidos en horizontal.

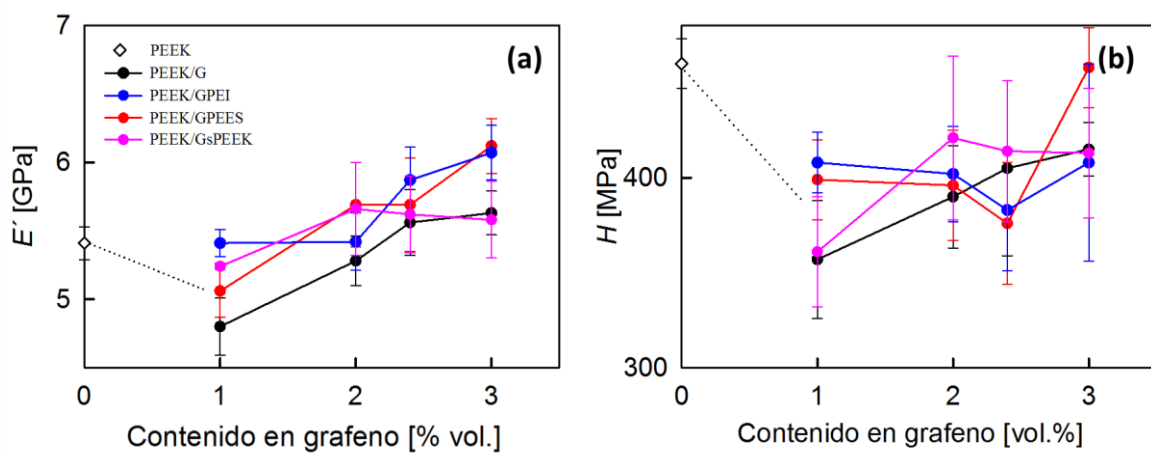
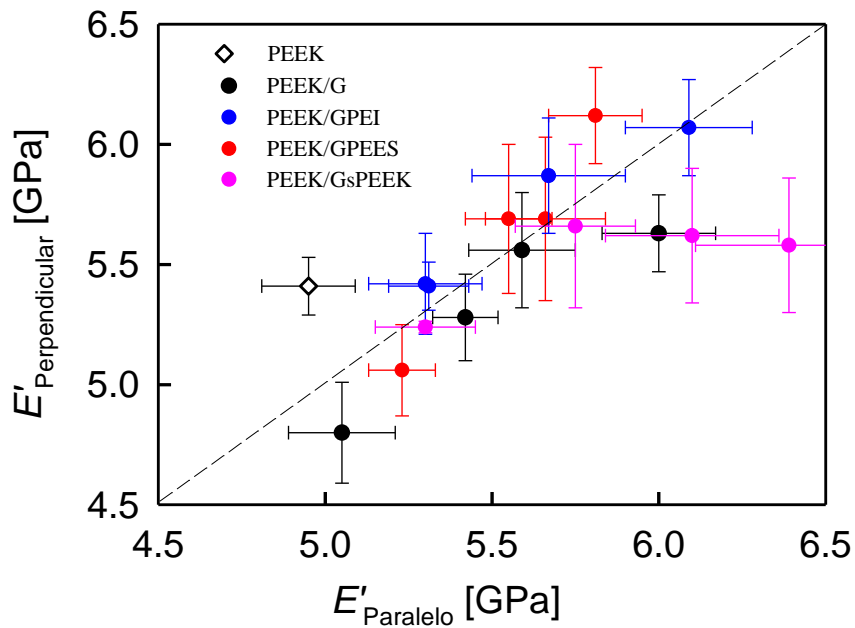


Figura 4.12  $E'$  y  $H$  ( $h = 1.2 \mu\text{m}$ ) en función del contenido en grafeno (% vol.) para los nanocompuestos de grafeno/PEEK medidos en perpendicular.

La tabla 4.4 recoge los datos de módulo y dureza para todos los nanocompuestos de PEEK en la disposición perpendicular ( $h = 1.2 \mu\text{m}$ ). Se puede corroborar que la desviación estándar es, en muchos casos, superior a la disposición paralela. De forma

análoga a la figura 4.9, en la figura 4.12 se ha representado la variación del módulo y de la dureza en función del contenido en grafeno para el PEEK y todos los nanocompuestos medidos en perpendicular (muestras pegadas). Es posible observar que el error de las medidas en perpendicular es mayor que en las muestras en paralelo, como ya apuntaba la figura 4.11, especialmente en el caso de la dureza, por lo que resulta complicado discernir un claro comportamiento con el contenido de grafeno. Sin embargo, puede apreciarse que la tendencia resulta similar a la encontrada en la figura 4.9, en cuanto a que una pequeña cantidad inicial de grafeno produce un efecto reforzante mucho menos importante que al incorporar cantidades adicionales.



**Figura 4.13** Comparación de los valores de  $E'$  medidos en paralelo ( $h = 1.2 \mu\text{m}$ ) (muestras embebidas) y perpendicular ( $h = 1.5 \mu\text{m}$ ) (muestras pegadas).

La figura 4.13 muestra la comparación entre los valores del módulo recogidos en perpendicular y en paralelo. En general, teniendo en cuenta las barras de error, los datos se ajustan a la recta descrita por  $E'_{\text{perp}} = E'_{\text{paral}}$ , aunque hay algún valor que se desvía significativamente. Por ejemplo, los nanocompuestos con mayor contenido en grafeno tipo GsPEEK (PEEK/GsPEEK 2.4% y 3%) y el de menor contenido en grafeno sin modificar (PEEK/G 1%) muestran propiedades mecánicas superiores cuando la aplicación de la carga se realiza de forma paralela a la superficie de prensado. Por el contrario, el PEEK presenta un valor más alto de  $E'$  cuando la aplicación de la carga es

perpendicular a la lámina. Estos resultados se discutirán más abajo, a la luz de los datos estructurales.

#### **4.2.2 Influencia del grafeno en la orientación local de la matriz y efecto sobre las propiedades mecánicas**

Siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3, se han analizado las imágenes WAXD de PEEK y algunos de sus nanocompuestos, en perpendicular y en paralelo al haz incidente, para determinar las posibles orientaciones preferenciales de los cristales. Además, para el caso perpendicular, se ha calculado el índice cristalino de las muestras.

En la figura 4.14 se presentan las imágenes de difracción de una muestra de PEEK, obtenidas en ambas direcciones (a y c), así como la variación de la intensidad a lo largo del ángulo acimutal, para los tres máximos de difracción de mayor intensidad (b y d). La figura 4.14b muestra pequeñas variaciones de intensidad y pueden apreciarse dos máximos acimutales con una anchura considerable, que sugieren una ligera orientación preferencial. En la figura 4.14c, puede observarse una clara reducción de intensidad cerca del ecuador, que está asociada a la absorbancia de la propia muestra, y que concuerda con la reducción de intensidad a 0 y 180° que se detecta en los perfiles de intensidad de la figura 4.14d. Esta disminución acusada de intensidad dificulta el análisis de las posibles orientaciones preferenciales de los cristales laminares en la muestra. A pesar de ello, es posible apreciar, en primer lugar, la presencia de dos máximos acimutales para la reflexión (200) a  $\approx 90^\circ$  y  $270^\circ$ , como queda señalado por la flecha roja. Los perfiles de las reflexiones (110) y (111) no muestran la presencia de máximos acimutales con tanta claridad, pero se puede intuir que la (111) presenta cuatro máximos. Hay que destacar que este mismo análisis se ha repetido en distintas localizaciones de la película de PEEK, y se ha encontrado que la posición de los máximos acimutales es muy similar en el caso de la disposición paralela, pero existen diferencias significativas para el caso perpendicular, lo que resalta el carácter local de la orientación cristalina.

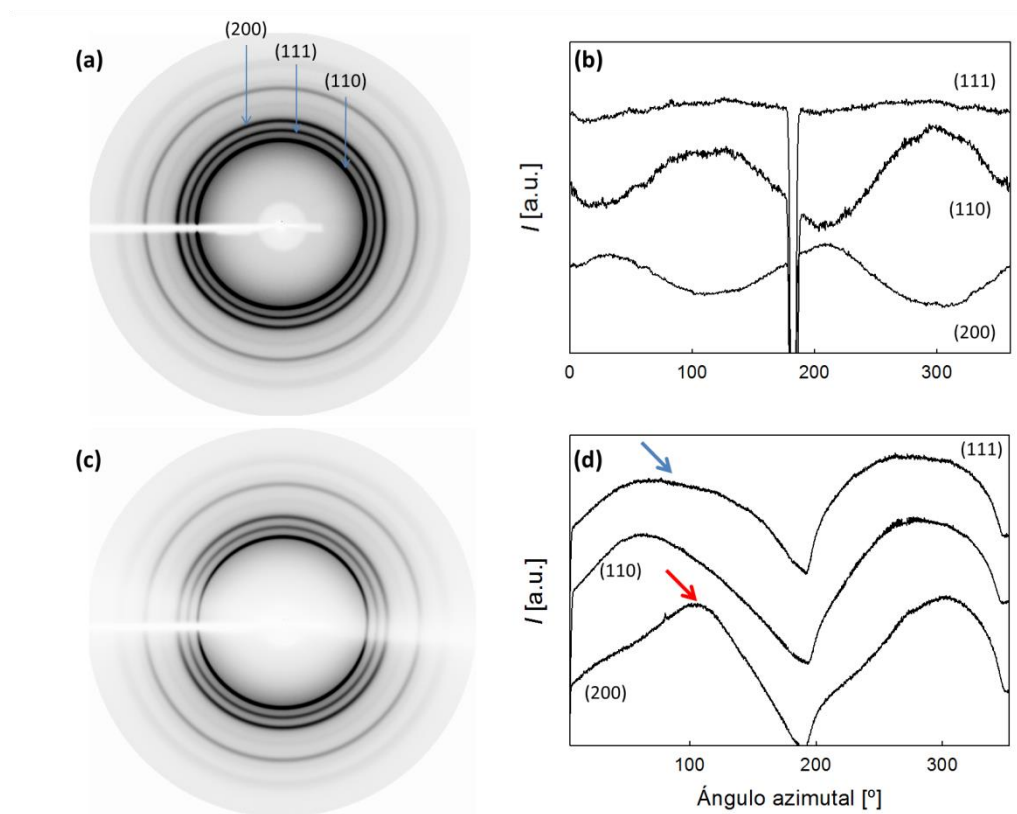


Figura 4.14 Imágenes de difracción de una muestra de PEEK y variación de intensidad en función del ángulo acimutal para los tres máximos de difracción de mayor intensidad medidos en perpendicular (a y b) y en paralelo a la dirección del haz (c y d).

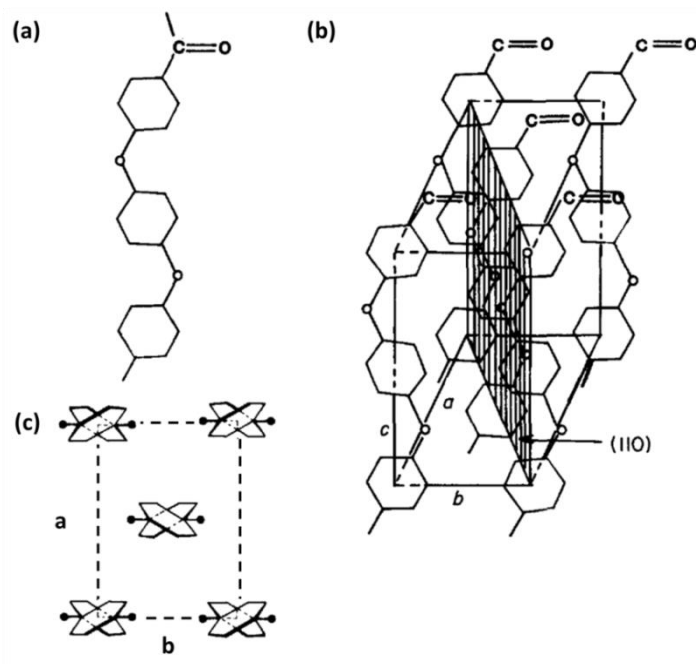
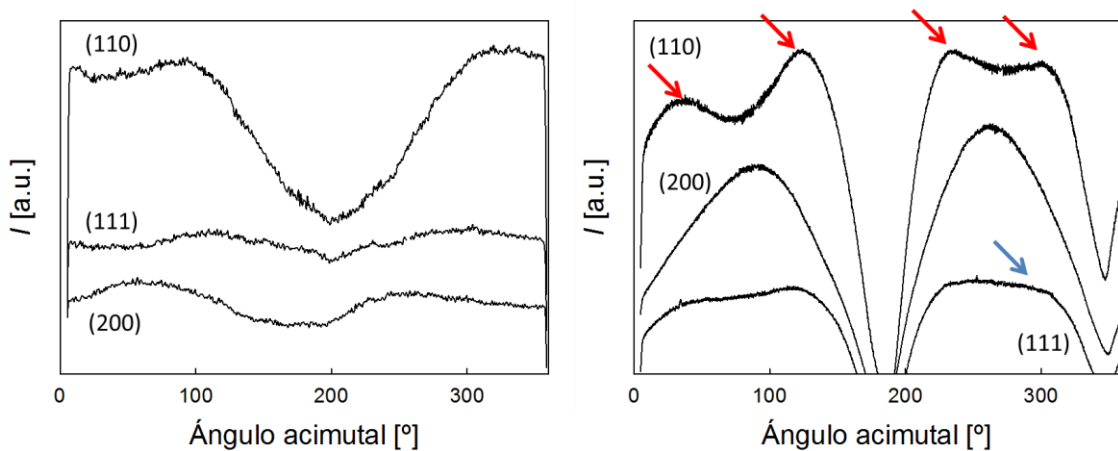


Figura 4.15 (a) Unidad monomérica del PEEK. (b) Celdilla unidad del PEEK. (c) Proyección de la celdilla unidad del PEEK a lo largo del eje  $c$ . Figura tomada de S. Kumar et al.<sup>120</sup>.

Con objeto de discutir las posibles orientaciones cristalinas en la película de PEEK, es necesario introducir su estructura cristalográfica <sup>120,121</sup>. La figura 4.15 muestra dos proyecciones de la celdilla ortorrómbica de PEEK y puede apreciarse el empaquetamiento de las cadenas dentro de la celdilla unidad. La unidad monomérica se ha incluido por conveniencia. A partir de los diagramas de WAXS, se han podido determinar valores de  $a = 7.8 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.9 \text{ \AA}$  y  $c = 9.9 \text{ \AA}$ , muy similares a los consultados en la bibliografía <sup>121-123</sup>.

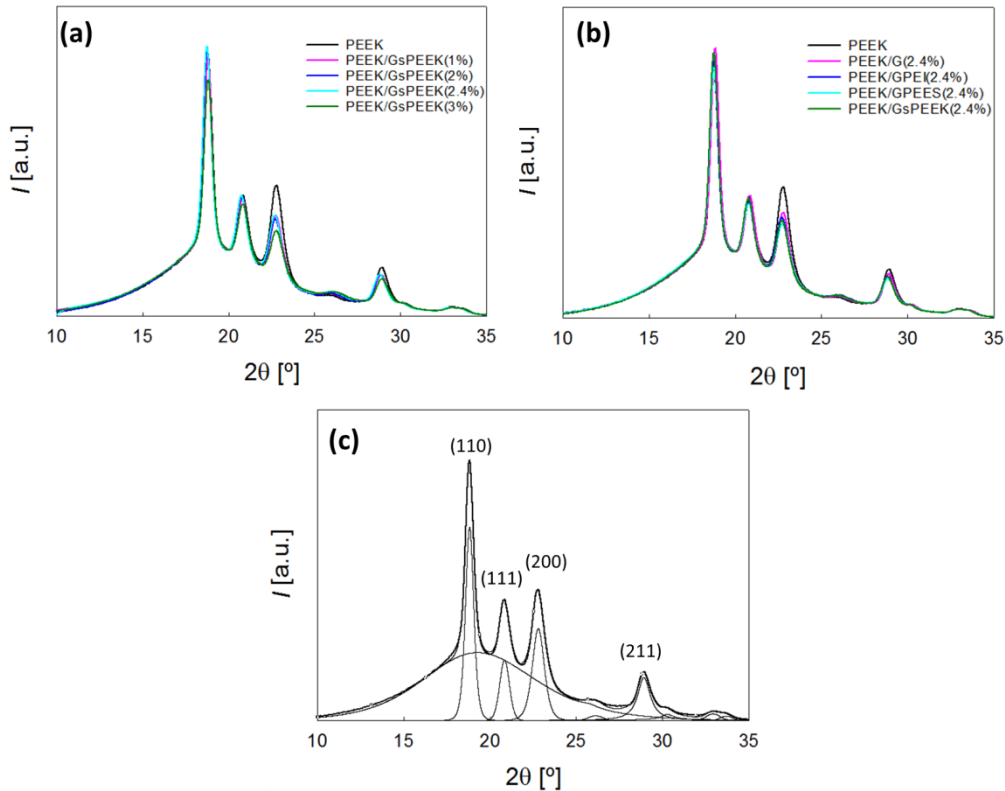
Atendiendo a la posición de los máximos acimutales de la figura 4.14d, el eje  $a$  quedaría perpendicular al sustrato, y los ejes  $b$  y  $c$  contenidos en el mismo, es decir, con la dirección de la cadena molecular en el plano de la película. Además, se ha observado que la intensidad correspondiente al plano (200) disminuye considerablemente en el experimento en perpendicular, reforzando la sugerencia de que los cristales se orientan de forma preferente con el eje  $a$  perpendicular al sustrato.

De forma similar al PEEK, los diagramas 2D WAXD de algunos nanocompuestos representativos de cada serie se analizaron para determinar la influencia del grafeno sobre las orientaciones preferenciales de los cristales laminares. A modo de ejemplo, la figura 4.16 muestra el perfil de intensidad a lo largo del ángulo azimutal para la muestra PEEK/G(1%), en la disposición paralela y perpendicular al haz incidente. Se observa claramente que las variaciones de intensidad para el caso perpendicular no son significativas, y esto sugiere que la incorporación de grafeno (figura 4.16a) introduce ciertas distorsiones que interfieren en el desarrollo de orientaciones moleculares locales.



**Figura 4.16** Cambios en la intensidad frente al ángulo acimutal para las tres reflexiones más intensas de una muestra PEEK/G(1%) medidas en perpendicular (a) y en paralelo (b) a la dirección del haz.

Por otra parte, para el caso paralelo, se pueden observar máximos acimutales bien definidos, y que son compatibles con las posiciones encontradas en las muestras de PEEK. La reflexión (200) presenta, nuevamente, dos máximos a  $\approx 90^\circ$  y  $270^\circ$ , mientras que se intuyen cuatro máximos para la (111) y la (110), en esta última mucho mejor definidos a  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  y  $315^\circ$ . Para el resto de nanocompuestos, los perfiles acimutales muestran máximos de intensidad en las mismas posiciones, pero cabe destacar que sólo para las muestras PEEK/GsPEEK (2.4%) y PEEK/GsPEEK (3%), los máximos están tan bien definidos como los mostrados en la figura 4.16b para PEEK/G (1% vol.). Una orientación preferente del eje *c* en el plano de la superficie de la película es igualmente compatible con estos máximos de intensidad.



**Figura 4.17** Perfil de intensidad frente al ángulo de difracción para: (a) la serie GsPEEK; (b) todos los nanocompuestos de PEEK con 2.4% vol. de grafeno; (c) PEEK. Todas las muestras fueron colocadas en disposición perpendicular al haz incidente. En (c) puede observarse la desconvolución de la intensidad integrada en los máximos cristalinos y el halo amorfo.

Los diagramas 2D WAXD en la disposición perpendicular fueron analizados para derivar perfiles de intensidad integrada frente al ángulo de difracción, tal y como se describe en el apartado 3.2.2. En la figura 4.17 se muestran estos perfiles para el PEEK puro, la serie con GsPEEK (figura 4.17a), y todos los nanocompuestos con una



concentración de grafeno de 2.4% vol. (figura 4.17b). Es interesante comprobar que la introducción de grafeno produce una disminución de la intensidad del máximo (200), en relación a la del resto de reflexiones. Cuanto mayor es la cantidad de grafeno, menor es la intensidad relativa de la (200). Parece que el grafeno facilita la orientación de las cadenas de PEEK en el plano de las películas, por lo que la señal del plano (200) es menos intensa en la medida en perpendicular de las muestras que incluyen el refuerzo.

La desconvolución de los perfiles de intensidad en máximos cristalinos y halo amorfo (ver figura 4.17c) fueron utilizados para determinar el índice de cristalinidad. La tabla 4.5 muestra el valor del índice cristalino, en función del contenido de grafeno, para el PEEK y los nanocompuestos con grafeno tipo GsPEEK. El resto de muestras siguen una tendencia similar: después de incorporar una pequeña cantidad de grafeno (1% vol.), sea cual sea el tipo de refuerzo, el índice cristalino disminuye hasta valores que permanecen inalterables para concentraciones mayores de grafeno ( $\approx 0.33$ ). Sin embargo, hay que señalar que el índice cristalino puede estar afectado por la presencia de orientaciones preferenciales de los cristales laminares. Por tanto, se decidió comparar estos valores con los obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) <sup>64</sup>.

**Tabla 4.5. Índice cristalino determinado por WAXS y cristalinidad por DSC de la muestra de PEEK y los nanocompuestos con grafeno tipo GsPEEK.**

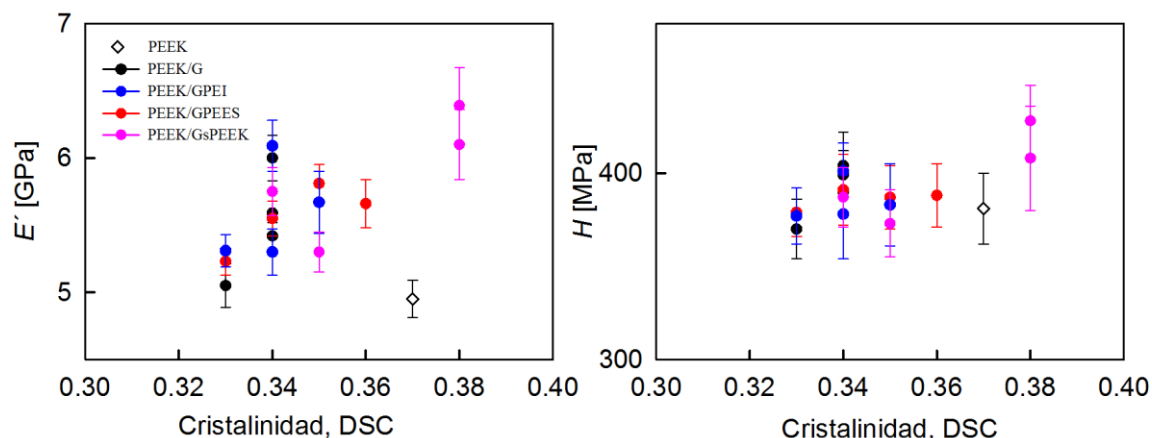
<b>Muestra</b>	<b>Índice cristalino (WAXS)</b>	<b>Cristalinidad (DSC)</b>
<b>PEEK</b>	0.37	0.37
<b>PEEK/GsPEEK(1%)</b>	0.34	0.35
<b>PEEK/GsPEEK(2%)</b>	0.34	0.34
<b>PEEK/GsPEEK(2.4%)</b>	0.34	0.38
<b>PEEK/GsPEEK(3%)</b>	0.33	0.38

A partir de los datos mostrados en la tabla 4.5 se puede observar que los valores del índice cristalino, mediante rayos X, y del grado de cristalinidad, mediante DSC, coinciden para el caso de PEEK puro. Para los nanocompuestos, ambos valores resultan muy próximos y sólo se desvían significativamente para los nanocompuestos con alto contenido de grafeno.

### 4.2.3 Correlación de la nanoestructura con las propiedades mecánicas

Se ha podido constatar que el valor de  $E'$  en paralelo a la dirección de la carga (muestras embebidas),  $E'_{\text{paral}}$ , coincide con el encontrado en la dirección perpendicular (muestras pegadas),  $E'_{\text{perp}}$ , dentro del error estadístico, para todos los nanocompuestos de PEEK, excepto cuatro casos: PEEK puro, y tres nanocompuestos, PEEK/G(1% vol.), PEEK/GsPEEK(2.4% vol.) y PEEK/GsPEEK(3% vol.). Para PEEK,  $E'_{\text{paral}} < E'_{\text{perp}}$ , mientras que para los tres nanocompuestos,  $E'_{\text{paral}} > E'_{\text{perp}}$ . Este resultado puede relacionarse con el grado de orientación preferencial de cada material. En el apartado 4.2.2, se sugirió la presencia de una cierta orientación de los cristales laminares, para todos los nanocompuestos, que quedaba descrita por el eje  $a$  de la celdilla unidad ortorrómbica perpendicular al plano de la película, y la dirección molecular contenida en el mismo. Según los resultados de la figura 4.17, el PEEK es el material con una mayor intensidad relativa de la reflexión (200). Además, el análisis de la intensidad acimutal de las reflexiones (111), (110) y (200) (figuras 4.14 y 4.16), indica que los máximos de intensidad están mejor definidos en los nanocompuestos respecto a PEEK, siendo especialmente relevante esta diferencia para PEEK/G(1% vol.), PEEK/GsPEEK(2.4% vol.) y PEEK/GsPEEK(3% vol.). Estos resultados sugieren que la orientación preferencial de los cristales laminares está principalmente desarrollada para estos tres nanocompuestos y explicaría que sus propiedades mecánicas en paralelo (dirección de aplicación de la carga contenida en el plano donde descansa el eje molecular) fueran más elevadas que en perpendicular.

En cuanto a la variación de  $E'$  y  $H$  con la incorporación de grafeno, se han podido observar incrementos para todas las series, de forma más clara para las medidas en paralelo (figura 4.9), ya que el método de preparación de las muestras permite reducir la rugosidad de las superficies. Además, se ha podido constatar que este aumento no es lineal con el contenido de grafeno, sino progresivo: hasta un  $\approx 1\%$  vol. de grafeno, el incremento de  $E'$  es moderado, al tiempo que el de  $H$  es despreciable; para concentraciones de grafeno superiores,  $E'$  y  $H$  aumentan a un ritmo que tiende a ser creciente. Es muy llamativo que la cristalinidad también presente una variación con el contenido de grafeno muy distinta por debajo y por encima de 1% vol. (ver tabla 4.5).



**Figura 4.18  $E'$  y  $H$  ( $h = 1.5 \mu\text{m}$ ) en función de la cristalinidad medida por DSC para los nanocompuestos de grafeno/PEEK medidos en perpendicular.**

La figura 4.18 muestra la variación de  $E'$  y  $H$  en función del grado de cristalinidad, medido mediante DSC<sup>64</sup>. Se han elegido los datos de cristalinidad por calorimetría, frente al índice cristalino determinado por rayos X, debido a que estos últimos parecen desviarse de la cristalinidad volumétrica cuando la orientación de los cristales laminares es significativa, como es el caso de PEEK/GsPEEK(2.4% vol.) y PEEK/GsPEEK(3% vol.), tal y como se ha comentado con anterioridad (ver tabla 4.5). La figura 4.18 muestra una tendencia general de  $E'$  y  $H$  a aumentar con el grado de cristalinidad y, por tanto, sugiere que las propiedades mecánicas de los nanocompuestos están correlacionadas con la nanoestructura de la matriz de PEEK. Por otro lado, puede observarse con claridad que los valores de  $E'$  y  $H$  para el PEEK puro (símbolos abiertos) son significativamente inferiores que los de los nanocompuestos con un grado de cristalinidad similar. Por tanto, este resultado indica que el grafeno actúa eficazmente de refuerzo sobre la matriz de PEEK. Puede inferirse que las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de PEEK resultan del compendio de varios factores: por un lado, de la nanoestructura de la matriz; por otro, del refuerzo de grafeno. Esto explicaría el comportamiento de  $E'$  y  $H$  con el contenido de grafeno observado en la figura 4.9. Para pequeños contenidos (1% vol. de grafeno), los incrementos mecánicos son muy limitados debido a un descenso brusco de la cristalinidad. Para contenidos superiores, la cristalinidad tiene a recuperar los valores encontrados en el material puro, y se observan incrementos importantes que se pueden asociar a las propiedades intrínsecas del refuerzo y a una buena interacción con la matriz.

## 4.3 Conclusiones

Se ha podido constatar que la nanoestructura de las matrices de iPP y de PEEK se modifica de forma muy diferente con la inclusión del grafeno, y esto se traduce en diferencias importantes en cuanto al efecto del refuerzo en las propiedades mecánicas.

Las muestras de iPP estudiadas se pueden asociar a un material isotrópico y, además, esta característica se mantiene después de introducir el grafeno. Respecto a la cristalinidad, se han encontrado valores prácticamente inalterables al añadir el refuerzo, ya sea modificado o no, mientras que el tamaño de cristal disminuye ligeramente,  $\approx 20\%$  respecto a los valores del iPP puro. El análisis de los cambios en las propiedades mecánicas en relación a la nanoestructura (cristalinidad y tamaño de cristal) mostró que los incrementos de  $E'$  y  $H$  con la incorporación de grafeno se deben principalmente a las elevadas propiedades mecánicas del refuerzo, y a su adecuada dispersión en la matriz. Se ha podido demostrar que los pequeños cambios en la nanoestructura de la matriz no influyen significativamente en las propiedades mecánicas. Además, se ha determinado que la modificación del grafeno no producía diferencias relevantes en la nanoestructura o en las propiedades mecánicas medidas por nanoindentación. Por otro lado, la caracterización mecánica por tracción ha resaltado la capacidad del grafeno modificado para orientarse a lo largo del eje de carga, entrecruzándose físicamente con las cadenas de la matriz y mejorando las propiedades en la dirección de aplicación de la fuerza. Es importante resaltar que la combinación de las técnicas de indentación instrumentada y tracción permite obtener una visión completa sobre mecanismo de refuerzo del grafeno en esta serie de nanocompuestos.

En el caso del PEEK y sus nanocompuestos, por el contrario, se ha mostrado que la aparición de orientaciones preferenciales de los cristales laminares resulta un factor determinante para las propiedades mecánicas. Los estudios de WAXS muestran que las cadenas moleculares tienden a situarse con su eje molecular paralelo al sustrato de prensado. Este resultado se puede asociar a la mayor rigidez molecular de PEEK, y a su menor viscosidad frente a iPP. Se ha podido observar que los nanocompuestos con una orientación más desarrollada son aquéllos que presentan mejores propiedades mecánicas paralelas al sustrato. Éste es el caso de la serie con el refuerzo de tipo GsPEEK, que, por otra parte, contiene el compatibilizante con mayor similitud química con PEEK, lo que

podría contribuir a un incremento adicional de las propiedades mecánicas a través de una mejor interacción entre el refuerzo y la matriz.

A diferencia de los nanocompuestos de iPP, la cristalinidad de PEEK desciende significativamente al incorporar una pequeña proporción de grafeno, para luego permanecer prácticamente constante con cantidades adicionales de refuerzo. Este comportamiento tiene consecuencias en las propiedades mecánicas y se observa un incremento mecánico muy limitado coincidiendo con el descenso brusco de cristalinidad. Para cantidades superiores de grafeno,  $E'$  y  $H$  aumentan a un ritmo creciente, y cantidades pequeñas de grafeno de 3 % vol. llegan a producir incrementos mecánicos del  $\approx 30$  %.

## 5. Aplicación de la nanoindentación al estudio de materiales jerárquicos: experimentos a la nanoescala

---

Desde un punto de vista estructural, se entiende como material jerárquico a aquel material que contiene elementos estructurales que a su vez tienen su propia estructura<sup>124,125</sup>. En la Naturaleza se pueden encontrar multitud de ejemplos de sistemas con distintos órdenes jerárquicos: huesos, tendones, fibras de bambú, conchas de moluscos, etc. Todos ellos, gracias a los distintos niveles en los que están ensamblados, consiguen las prestaciones requeridas para realizar sus funciones. De la observación de estos ejemplos, el ser humano ha ido aprendiendo pautas para crear materiales con propiedades mejoradas.

En materiales poliméricos es fácil distinguir diversos órdenes jerárquicos aún sin haber recurrido a la adición de elementos foráneos. Así, en un polímero semicristalino se pueden encontrar estructuras micrométricas como las esferulitas, que a su vez están compuestas por laminillas cristalinas de dimensiones del orden de decenas de nanómetros, las cuales contienen cadenas moleculares que nuevamente presentan una estructura ordenada a nivel de décimas de nanómetro.

Por otra parte, en un material compuesto se puede combinar la complejidad estructural de la matriz polimérica con uno o más materiales de refuerzo, que pueden también poseer distintas escalas jerárquicas, típicamente micro y nanométricas. El refuerzo puede estar constituido por fibras, partículas o materiales bidimensionales de muy diversa composición.

En este capítulo se va a comenzar estudiando el copolímero P(3HB-co-3HV) (apartado 2.1) mediante técnicas de nanoindentación dinámica para intentar resolver espacialmente las propiedades mecánicas locales asociadas a su estructura jerárquica autoensamblada a través del proceso cinético de cristalización. La cristalización de un polímero desde su estado fundido suele ocurrir por medio de la nucleación y crecimiento de esferulitas. A continuación, se aborda la investigación de materiales compuestos jerárquicos constituidos por una serie de láminas de matriz polimérica (PP o PEEK) reforzada con grafeno a escala nanoscópica, alternando con láminas de tejido

de fibras de carbono, que representa un refuerzo a una escala superior (el diámetro de las fibras es de unas pocas micras) (ver apartado 2.3.3).

La nanoindentación se ha convertido en una herramienta recurrente para la medida de propiedades mecánicas a pequeña escala <sup>126</sup>. Esta técnica resulta especialmente ventajosa para el estudio de materiales jerárquicos en los que coexisten dominios morfológicos y estructurales a distintas escalas, debido a su capacidad para caracterizar volúmenes muy pequeños sin requerir una complicada preparación de la muestra. Cuando las heterogeneidades del material son de un tamaño significativamente menor que la huella producida por el indentador, la técnica de indentación nos proporcionará un promedio de las propiedades del volumen deformado. Por el contrario, si estas heterogeneidades son mucho más grandes que la propia huella, se puede llegar a precisar su disposición espacial y sus propiedades mecánicas características.

En la bibliografía pueden encontrarse multitud de trabajos en los que la nanoindentación ha resultado de gran utilidad en la caracterización mecánica de sistemas jerárquicos <sup>127-132</sup>. Su aplicación en el área de los biomateriales, donde la organización jerárquica se manifiesta con mucha frecuencia, se ha extendido con gran rapidez y ha demostrado ser una herramienta muy potente para la caracterización de las propiedades mecánicas de los componentes individuales <sup>127-130</sup>. Un ejemplo típico es el tejido óseo, donde se ha puesto de manifiesto que la nanoindentación permite diferenciar el tejido trabecular del cortical, y en este último, los osteones de las laminillas intersticiales <sup>128-130</sup>. Asimismo, para polímeros sintéticos y usando nanoindentación por AFM, se han identificado localizaciones con distinto “módulo relativo” (el valor exacto del módulo no se facilitó debido a cuestiones de calibración) en una esferulita bandeadada <sup>131</sup>. Finalmente, cabe también destacar los estudios llevados a cabo en sistemas poliméricos reforzados jerárquicamente <sup>132</sup>. Como se menciona más adelante, la técnica de nanoindentación se utilizó, en esta ocasión, para mapear las propiedades mecánicas de la región fronteriza entre el polímero termoestable y el refuerzo microescalar (fibra de sílice a la que se le han unido nanotubos de carbono), con objeto de identificar las propiedades características de las interfases.

## 5.1 Materiales jerárquicos autoensamblados

Los materiales jerárquicos autoensamblados de P3HB-co-3HV estudiados en esta tesis doctoral se caracterizan por cristalizar en forma de esferulitas bandeadas en un amplio rango de condiciones y temperaturas <sup>56,57</sup>. Como ejemplo, la figura 5.1 muestra una esferulita bandeada cristalizada a 60 °C. El mecanismo de formación y la estructura interna de una esferulita bandeada sigue siendo, hoy en día, objeto de estudio y controversia, desde que Keller <sup>133</sup> propusiera en 1959 un modelo en el que los paquetes de laminillas giraban sobre sí mismos desde el centro de la esferulita a la periferia, con una periodicidad que definía la distancia entre bandas. Keith y Padden <sup>134</sup> profundizaron en el mecanismo de formación del bandeo esferulítico y propusieron que la rotación de los apilamientos de laminillas sobre sí mismos se generaba a partir de tensiones en las superficies basales opuestas de los cristales laminares. Años más tarde, Schultz y Kinloch <sup>135</sup> aportaron una nueva visión, describiendo las esferulitas bandeadas como el resultado de grandes dislocaciones que daban lugar a un cambio en la dirección de los cristales. Bassett y Hodge <sup>136</sup>, ya en la década de los 70, y basados en observaciones de microscopía electrónica, propusieron que el entrecruzamiento de laminillas con distinta orientación determinaba la formación del bandeo. Años más tarde, el desarrollo tecnológico en las líneas de difracción de rayos X de los sincrotrones de última generación facilitó la resolución espacial de la estructura cristalográfica en distintos puntos de una esferulita de poli(3-hidroxiбутirato) o PHB, lo que permitió confirmar la concordancia entre el bandeo observado por microscopía óptica polarizada y la distancia entre diagramas de WAXS similares <sup>137,138</sup>. Aún más, se pudo constatar que existe una rotación regular de la celdilla unidad del PHB a lo largo del radio <sup>138,139</sup>. Por otra parte, las medidas en tiempo real de AFM en copolímeros al azar de PHB y 3-hidroxihexanoato vinieron a demostrar el giro continuo de una laminilla en el frente de cristalización <sup>140</sup>. Una de las últimas evidencias encontradas en la bibliografía corresponde a estudios de microespectroscopía infrarroja de polarización sobre esferulitas de PHB, en los que se ha podido relacionar una oscilación periódica de la intensidad de determinadas bandas con variaciones de la orientación de las cadenas, lo que sugiere, nuevamente, la rotación de las lamelas a lo largo de la dirección radial <sup>141,142</sup>.



Desde entonces, se han propuesto un gran número de modelos para describir la formación del bandeo esferulítico <sup>143,144</sup>. En general, existen dos corrientes diferenciadas, una que apoya el giro gradual y regular de las laminillas en la dirección del radio esferulítico, y aquélla que propone discontinuidad en la orientación a lo largo del bandeo como consecuencia del entrecruzamiento de laminillas.

Recientemente, la controversia se ha avivado con la aparición de nuevos estudios de SEM y de varios trabajos de revisión sobre el tema <sup>143,145</sup>. Woo *et al.* <sup>145,146</sup> han mostrado imágenes de SEM sobre mezclas de poli(óxido de etileno) (PEO) con ácido poliláctico (PLA) y de P3HB-co-3HV con poli(vinil acetato) en las que es posible comprobar que las laminillas se disponen en una orientación principal para formar un tipo de banda, y las bandas adyacentes aparecen como ramas laterales. Estos mismos autores han conseguido crear esferulitas bandeadas de poli(adipato-1,6-hexametileno) a través de la alternancia de anillos de birrefringencia positiva y negativa usando cristalización por pasos <sup>147</sup>. De esta manera, pudieron demostrar que el giro de las laminillas sobre sí mismas no era la única disposición capaz de formar un bandeo esferulítico. Por otro lado, el trabajo de revisión de Crist y Schultz <sup>143</sup> recoge estudios, basados en técnicas microscópicas, que muestran una rotación continua de las laminillas en una variedad de materiales. Son especialmente relevantes las imágenes de TEM <sup>148</sup>, que muestran el giro helicoidal de un paquete individual de laminillas, y de AFM <sup>140,149</sup>, donde puede observarse la rotación uniforme de los cristales laminares a lo largo de la dirección radial, en dos disposiciones diferentes: en los valles, las laminillas se sitúan planas, paralelas al sustrato, mientras que en las crestas, se posicionan de canto.

La técnica de nanoindentación ofrece la oportunidad de abordar la controversia arriba expuesta desde una nueva perspectiva. Por una parte, permite la resolución espacial de las propiedades mecánicas, y es de esperar que revele diferencias morfológicas o estructurales en distintas localizaciones de una esferulita. Por otra parte, la nanoindentación ha demostrado que puede distinguir entre regiones con diferentes orientaciones en una laminilla polimérica <sup>150</sup>. El objetivo del estudio que a continuación se presenta es aplicar la nanoindentación al estudio de las propiedades mecánicas de esferulitas de P3HB-co-3HV, con objeto de contribuir al entendimiento actual sobre el ordenamiento de cristales laminares en esferulitas bandeadas poliméricas. Los resultados de nanoindentación se completarán con observaciones de microscopía óptica y AFM, y se pretende establecer una correspondencia entre las periodicidades

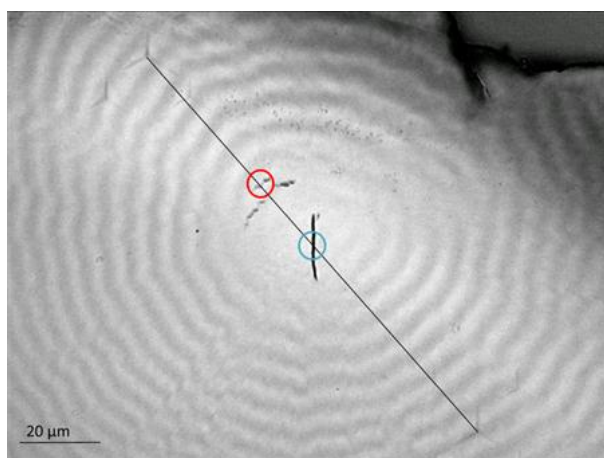
encontradas por las diversas técnicas. Finalmente, se incluye, asimismo, una discusión sobre una serie de aspectos críticos que pueden introducir imprecisiones en la determinación de las propiedades mecánicas de estos sistemas por nanoindentación.

### 5.1.1 Propiedades mecánicas locales en una esferulita bandeada de P3HB-co-3HV

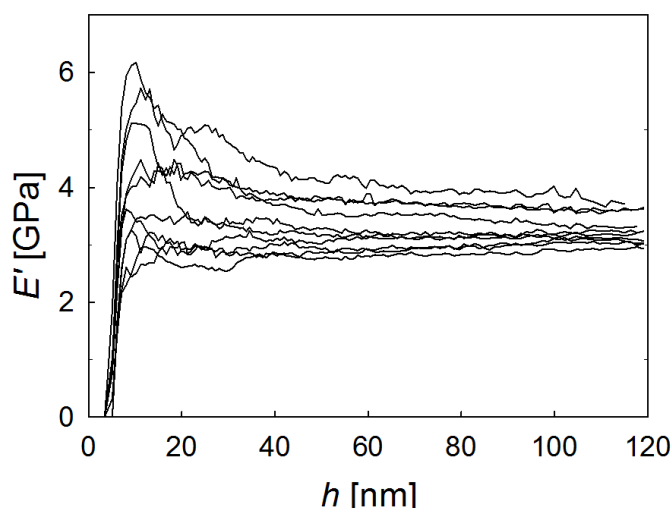
La esferulita de P3HB-co-3HV de la figura 5.1 presenta un espaciado entre bandas adyacentes que oscila entre 6 y 8  $\mu\text{m}$ , lo que supone una distancia idónea para su estudio mediante nanoindentación, ya que una buena calibración del instrumento permite determinar las propiedades mecánicas con una resolución de décimas de micra. El P3HB-co-3HV, de naturaleza frágil, tiende a formar grietas, localizadas, en muchas ocasiones, en el centro de las esferulitas, como puede observarse en la figura 5.1.

#### 5.1.1.1 Propiedades mecánicas locales a lo largo de la morfología bandeada

En primer lugar, se realizó un estudio sobre los cambios de las propiedades mecánicas a lo largo de una línea recta que atraviesa el bandeo esferulítico, tal y como aparece señalado en la figura 5.1. Se realizaron 120 indentaciones separadas por 1  $\mu\text{m}$  y de una profundidad aproximada de 100 nm. Las huellas residuales no se pueden observar mediante MO debido a su pequeño tamaño, y las que aparecen en la figura 5.1 (arriba-izquierda y abajo-derecha), corresponden a indentaciones de dimensiones muy superiores que se realizaron *a posteriori* con objeto de localizar el punto inicial y final del experimento.



**Figura 5.1** Imagen de MO de la morfología de bandas de una esferulita de P3HB-co-3HV. A lo largo de la línea negra, se realizaron 120 indentaciones, separadas por 1  $\mu\text{m}$  y con una profundidad aproximada de 100 nm. Los círculos identifican dos grietas cercanas al centro de la esferulita.

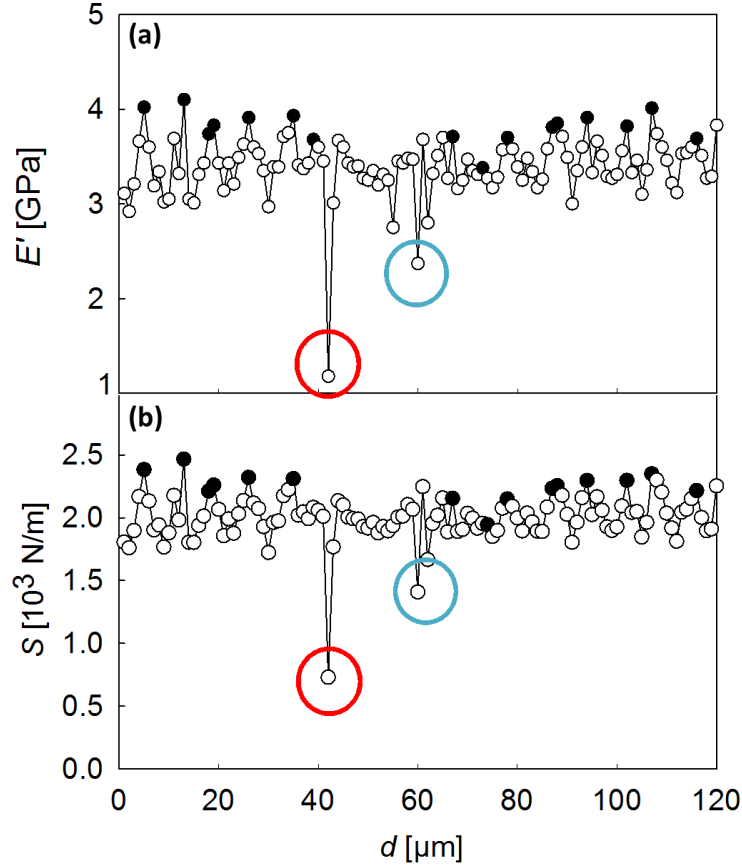


**Figura 5.2** Módulo de almacenamiento en función del desplazamiento del indentador para las 10 primeras indentaciones de la línea mostrada en la figura 5.1.

En la figura 5.2 se representa la variación de  $E'$  en función de la penetración para las 10 primeras indentaciones en la línea de la figura 5.1 (comenzando por arriba a la izquierda). Como ya se ha mencionado en ocasiones anteriores, los valores de  $E'$  a penetraciones  $h < 20$  nm no se toman en cuenta porque están afectados por: las imprecisiones en la calibración del área de la punta a pequeñas penetraciones, la transición del modo de deformación de esfera a pirámide, etc.<sup>12</sup> Para  $h > 20$  nm, se puede observar que el módulo es constante con la penetración y, por tanto, constituye una medida representativa de las propiedades mecánicas de cada localización. Asimismo, puede observarse que el valor de  $E'$  para  $h = 100$  nm oscila en el intervalo  $\approx 3 - 4$  GPa. Dado que la diferencia entre el valor mínimo y máximo del intervalo es significativa, se procedió a estudiar, de forma detallada, las variaciones en las propiedades mecánicas en función de la localización en la esferulita.

En la figura 5.3a se han representado las variaciones de  $E'$ , a una penetración constante de  $h = 100$  nm, en función de la distancia a la primera indentación de la línea recta en la figura 5.1. Los valores más pequeños del módulo, rodeados por dos círculos, corresponden a indentaciones realizadas sobre dos grietas indicadas en la figura 5.1. Para el resto de valores de  $E'$ , puede apreciarse una secuencia de picos y valles con una periodicidad aproximada de 6 - 7  $\mu\text{m}$ . Los símbolos negros representan las indentaciones realizadas en el centro de bandas oscuras en la figura 5.1. Por tanto, los valores de  $E'$  más elevados están asociados a las bandas oscuras, mientras que los

valores más pequeños se corresponden con las bandas más claras. Los valores promedio de las crestas y valles mecánicos son  $E' = 3.8 \pm 0.2$  GPa y  $3.1 \pm 0.1$  GPa, respectivamente.



**Figura 5.3** Representación de (a)  $E'$  y (b)  $S$ , para  $h = 100$  nm en función de la distancia,  $d$ , al punto inicial de la línea que se muestra en la figura 5.1. Los círculos representan la localización de las grietas.

Es posible extraer varias conclusiones a partir de la figura 5.3: (i) el bandeo observado por MO y la periodicidad con la que varían las propiedades mecánicas coinciden; (ii) los valores de  $E'$  experimentan una modulación continua, en lugar de cambiar de forma abrupta; (iii) las bandas oscuras de la imagen de MO tienen asociadas los valores de  $E'$  más altos, mientras que las claras presentan los valores de  $E'$  más pequeños.

En este punto, resulta necesario recordar que las propiedades mecánicas en cada localización responden al promedio de todo un volumen de deformación debajo del indentador, sujeto al campo de esfuerzos que se extiende radialmente desde el punto

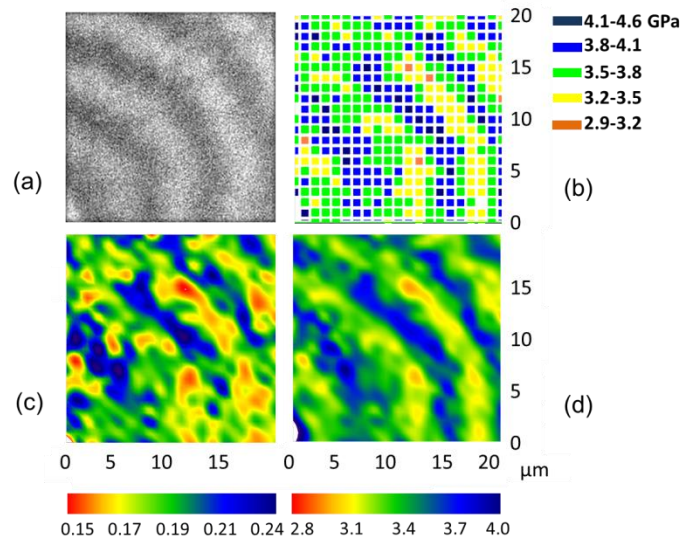
inicial de contacto punta-muestra. Por tanto, se podría cuestionar si la variación gradual observada para  $E'$  desde los valores máximos a los mínimos es genuina, o surge como consecuencia del alcance del campo de deformación. Sin embargo, el análisis del módulo en función de la penetración, mostrado en la figura 5.2, viene a demostrar que esta propiedad es constante desde  $h \approx 30$  nm hasta  $h \approx 100$  nm y, por tanto, representa un valor característico de cada localización, lo que refuerza la hipótesis de la variación continua de las propiedades mecánicas.

Otra cuestión importante relativa a este estudio se aborda en la figura 5.3b. Los cálculos llevados a cabo para extraer los datos de  $E'$  y  $H$  requieren una estimación del área de contacto entre la punta y la muestra. Esta estimación se realiza a partir de una calibración en un material de referencia (sílice), como se detalla en el apartado de Métodos de esta tesis. Se ha sugerido que la interacción entre la punta de diamante y una superficie rígida como la sílice podría no ser adecuada para calibrar el contacto de la punta con una superficie polimérica, más blanda, por lo que algunos autores recomiendan realizar esta calibración con un material polimérico <sup>68,69</sup>. Una forma de describir el contacto punta-muestra de forma más adecuada se basa en la consideración de un “defecto aparente de punta” <sup>69</sup>, aunque se ha demostrado que este parámetro depende en gran medida del polímero utilizado <sup>151</sup>. Por tanto, incluso en el caso de utilizar un polímero como material de referencia para la calibración, permanece cierta incertidumbre en el cálculo de  $E'$  y  $H$ . Como posible solución, se ha decidido representar las variaciones en la rigidez de contacto (figura 5.3b), ya que se trata de una magnitud independiente del área de contacto <sup>42,49,50,102</sup>. La comparación entre las figuras 5.3a y b pone de manifiesto que el comportamiento de ambas propiedades a lo largo del radio esferulítico es muy similar, siguiendo una modulación continua de las propiedades mecánicas, de los picos a los valles.

#### 5.1.1.2 Mapeado de las propiedades mecánicas de una esferulita

Los resultados encontrados sobre las variaciones mecánicas a lo largo de una línea en una esferulita bandeadas estimularon una exploración más detallada de dicho comportamiento. Con ese fin, se realizó un mapeado de las propiedades mecánicas de diversas esferulitas de P3HB-co-3HV, usando una malla de  $21 \times 21$  indentaciones, con una penetración aproximada de 100 nm y separadas entre sí por 1  $\mu\text{m}$ . Con cada mapa, se cubrió un área total de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .

En la figura 5.4a se muestra la imagen óptica de un cuadrante de una esferulita, donde se observan varias bandas oscuras y claras. Los valores del módulo de almacenamiento para cada posición X e Y se representan en la figura 5.4b siguiendo el código de colores de la derecha. En las figuras 5.4c y 5.4d se han representado la interpolación de los datos de  $H$  y  $E'$ , respectivamente, siguiendo el código de colores situado en la parte inferior de la imagen (en GPa). Puede observarse que las regiones azul oscuro ( $E'$  y  $H$  mayores) se identifican con las bandas más oscuras de la imagen óptica. De forma similar, las regiones naranjas y amarillas ( $E'$  y  $H$  más pequeños) definen las bandas más claras.

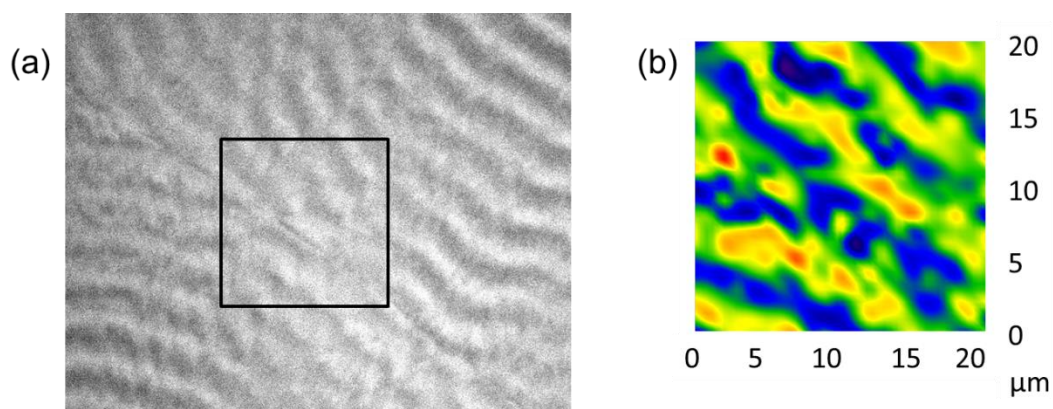


**Figura 5.4** (a) Imagen óptica del cuadrante de una esferulita donde se ha realizado un experimento de  $21 \times 21$  indentaciones separadas por  $1 \mu\text{m}$ . (b) Valor absoluto de  $E'$  en cada punto específico X e Y ( $h = 100\text{nm}$ ). El código de colores aparece a la derecha de la imagen. (c) Mapas de contorno por interpolación de los valores de la dureza y (d) el módulo de almacenamiento. El código de colores, en GPa, se representa en la parte inferior.

Por otra parte, la figura 5.4b sugiere que  $E'$  y  $H$  varían gradualmente de una banda a la adyacente. Esto puede observarse claramente en todos los mapas: las transiciones de las regiones azul oscuro a las naranjas se realizan de manera paulatina, pasando por zonas de color amarillo, verde y azul claro, asociadas a valores intermedios.

Experimentos análogos en otras regiones del bandeado esferulítico dieron resultados muy similares. Como ejemplo, la figura 5.5 muestra los resultados sobre una zona de encuentro (“impingement”) entre dos esferulitas. De nuevo, es posible observar con

claridad cómo existe una variación continua de propiedades mecánicas de las crestas a los valles, formando un bandeo muy similar al de la imagen topográfica.



**Figura 5.5** (a) Imagen óptica de la colisión entre dos esferulitas. (b) Mapa del módulo de almacenamiento (valores interpolados) para la zona seleccionada. Misma escala que en la figura 5.4.

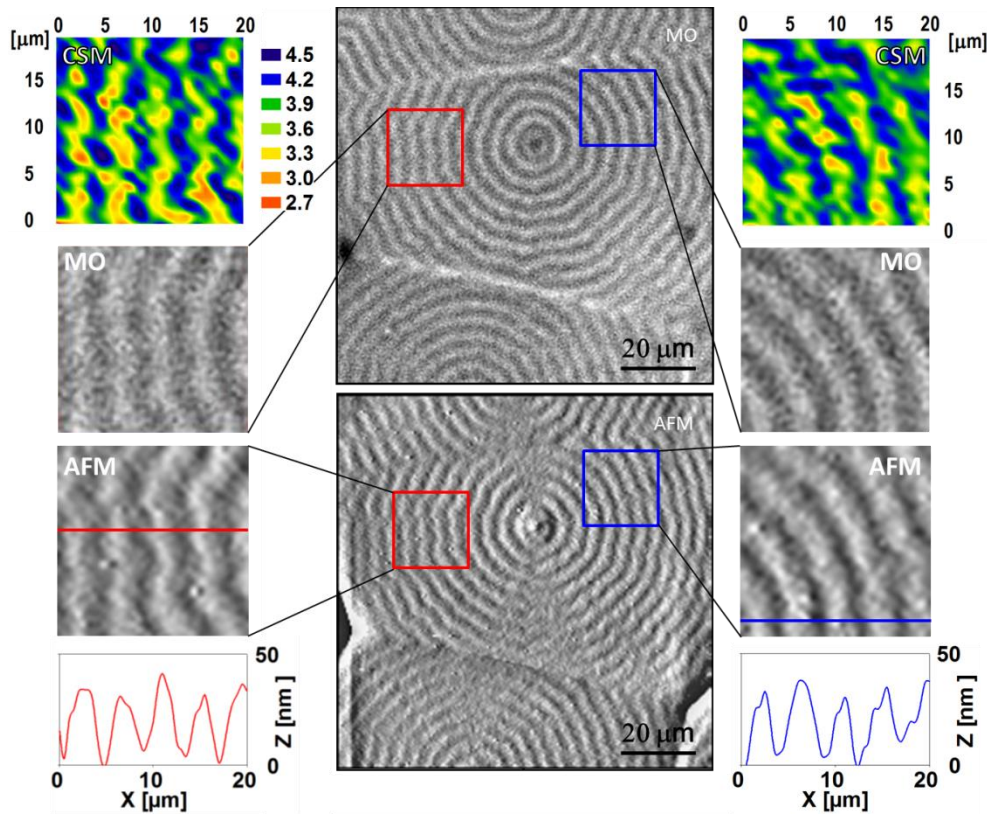
#### 5.1.1.3 Correspondencia entre AFM, microscopía óptica y nanoindentación

Finalmente, se seleccionaron dos regiones de una esferulita para realizar un análisis combinado de MO, AFM y nanoindentación, como se muestra en la figura 5.6. En la parte central se muestran las imágenes de MO (arriba) y de AFM (abajo) en las que aparecen remarcadas las dos regiones de estudio, cada una de ellas de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . A la izquierda y derecha de estas imágenes, aparecen los resultados de nanoindentación, que incluyen los mapas de valores de  $E'$  interpolados ( $h = 100 \text{ nm}$ ,  $21 \times 21$  indentaciones), así como la morfología por MO y AFM, y un perfil de la variación de la topografía a lo largo de las líneas marcadas en azul y rojo en las imágenes de AFM. En estos perfiles se observa con claridad una oscilación regular de la topografía con una periodicidad de  $4.5 \mu\text{m}$  y una altura pico-valle de aproximadamente  $30 - 40 \text{ nm}$ . Esta periodicidad encaja por completo con las distancias observadas mediante MO. Además, los picos y valles observados por AFM están asociados a regiones claras y oscuras, respectivamente, de la imagen óptica.

La figura 5.6 muestra que los mapas de propiedades mecánicas reproduce con exactitud la morfología de bandas de la esferulita, mostrando la misma regularidad que la encontrada por ambas microscopías. Estudios previos de indentación sobre películas de PE de muy alto peso molecular demostraron que la dureza, medida con un microdurómetro convencional, era dependiente de la orientación de las cadenas respecto



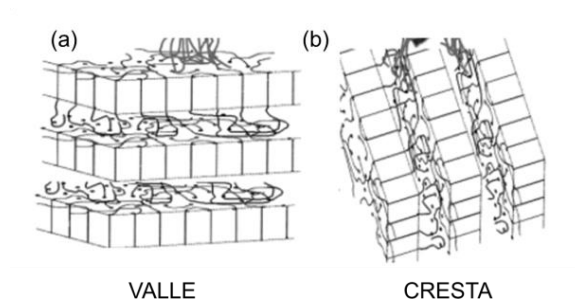
a la dirección de aplicación de la carga <sup>150</sup>. Por tanto, cabe esperar que las zonas con mejores propiedades mecánicas (valles morfológicos) se correspondan con regiones donde las laminillas estén apoyadas en sus superficies basales (representadas esquemáticamente en la figura 5.7a), mientras que las más lábiles (crestas según AFM) se asociarían con laminillas cristalinas dispuestas preferentemente de canto (figura 5.7b).



**Figura 5.6** Centro de una esferulita de P3HB-co-3HV cristalizada a 65 °C. En la parte central: imagen de MO (arriba) y de AFM (abajo), donde se señalan las dos regiones de estudio. A la derecha e izquierda de la parte central, de arriba abajo: mapa de  $E'$ , ampliación de la imagen de MO, topografía por AFM y perfil topográfico a lo largo de las líneas indicadas en la imagen de AFM. La escala del mapa de  $E'$  se sitúa arriba a la izquierda, en GPa.

En resumen, los resultados arriba mostrados sugieren que las propiedades mecánicas en los valles son un 30% superiores a las encontrados en las crestas, y esto es compatible con la presencia de laminillas cristalinas dispuestas con su superficie basal paralela al sustrato en los primeros, frente a la disposición perpendicular en las segundas. Aún más importante, los resultados de nanoindentación sugieren que existe todo un rango de valores intermedios de  $E'$  y  $H$ , entre los de los valles y las crestas, y esto apoya el modelo de giro continuo de las laminillas a lo largo del radio esferulítico.

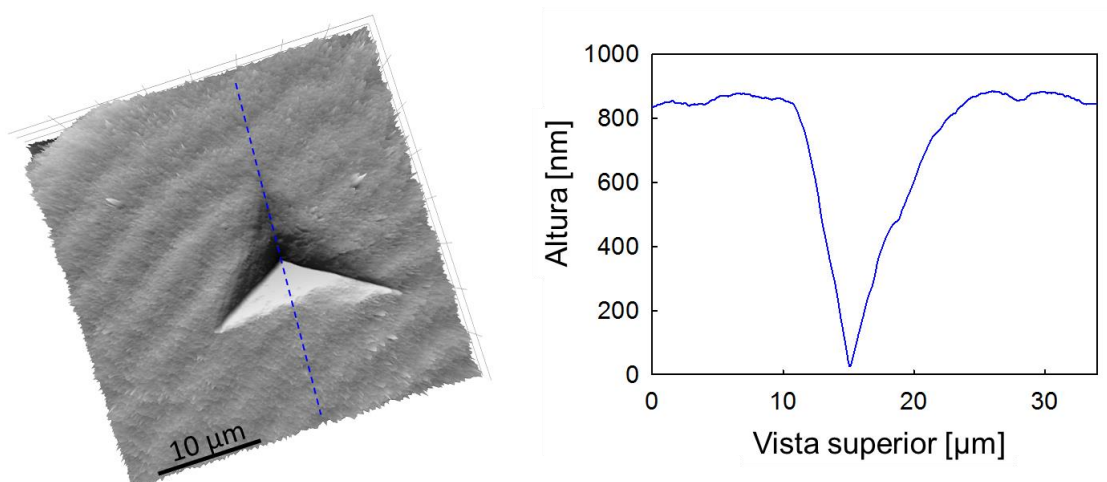




**Figura 5.7 Representación esquemática de la disposición de los paquetes de laminillas en un valle (a) y una cresta (b) de una esferulita bandeada** Figura tomada de Y. Jiang *et al* <sup>152</sup>.

#### 5.1.1.4 Análisis de la metodología utilizada en las medidas de nanoindentación

La aparición del fenómeno conocido como “pile-up” es uno de los aspectos que deben tenerse en cuenta para no introducir errores sistemáticos en la determinación de las propiedades mecánicas por nanoindentación, ya que puede producir un aumento de los valores de  $E'$  y  $H$  de hasta un 50% <sup>43</sup>. Este aumento se debe a que el área real de contacto entre la muestra y el indentador es mayor que la considerada en los cálculos. El “pile-up” se ha relacionado con materiales que tienen poca capacidad de endurecimiento frente a la aplicación de un esfuerzo y cuyas propiedades mecánicas tienen una relación  $E/H > 100$  <sup>43,153</sup>. Se ha sugerido, tal y como se recogía en el apartado específico de nanoindentación del capítulo 3, que la relación  $h_f/h_{max}$  describe el comportamiento de “pile-up”, de tal manera que se considera significativo para  $h_f/h_{max} \approx 1$ , y despreciable para  $h_f/h_{max} < 0.7$ .



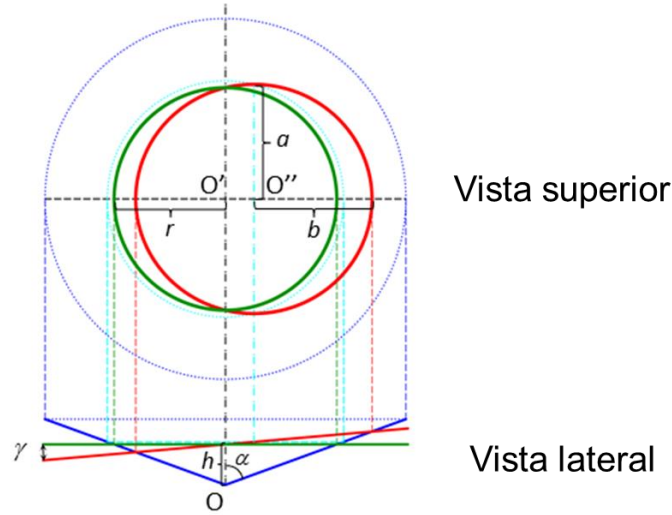
**Figura 5.8 (a) Imagen AFM de una indentación realizada en la superficie de una esferulita de P3HB-co-3HV. (b) Perfil de altura a lo largo de la línea azul de la figura a.**

El P3HB-co-3HV presenta una relación  $E/H < 30$  y  $h_f/h_{max} \approx 0.75$ , de acuerdo a los cálculos realizados a partir de las curvas de carga-descarga obtenidas. Dado que la última de estas dos relaciones no es concluyente, se llevó a cabo un análisis sobre la posible aparición del fenómeno de “pile-up”. Con tal fin, se realizaron observaciones directas de una huella residual mediante AFM (figura 5.8a). El perfil topográfico a lo largo de la línea azul señalada en la imagen de AFM (figura 5.8b) muestra con claridad que no se produce una acumulación significativa de material en los alrededores de la huella impresa. Las pequeñas variaciones de altura situadas a ambos lados de la huella están relacionadas con los picos y valles propios de la esferulita. Este análisis permite, además, comprobar que el efecto contrario, el “sink-in”, es, igualmente, muy limitado.

Otro aspecto importante a tener en cuenta para el sistema que se estudia es la posible influencia de la topografía de crestas y valles sobre el área de contacto y, por tanto, sobre las propiedades nanomecánicas. Los perfiles obtenidos mediante AFM sobre la morfología bandeada muestran claramente las ondulaciones que tienen lugar (ver figura 5.6), por lo que la indentación se produce en una superficie con pendiente variable. Considerando las diferentes escalas que se utilizan en las representaciones inferiores de la figura 5.6 (en nm para la altura y en  $\mu\text{m}$  para la distancia), se puede concluir que existe una diferencia en altura de  $\approx 50$  nm en una distancia de 4 – 5  $\mu\text{m}$ . La máxima pendiente sería, por tanto, inferior a  $1.5^\circ$  y, aunque inicialmente parece despreciable, puede tener consecuencias en los valores del módulo y la dureza que no han sido consideradas en ningún artículo científico hasta la fecha.

Para simplificar este problema y obtener una expresión analítica del área proyectada, el indentador piramidal se ha reemplazado por un cono circular con un ángulo equivalente que ofrezca la misma relación de área respecto a la profundidad<sup>154</sup>. Un indentador Berkovich puede sustituirse por un indentador cónico con un semiángulo apical  $\alpha \approx 70^\circ$ . En la figura 5.9 se resume gráficamente la discusión que se desarrolla a continuación, basada exclusivamente en consideraciones geométricas. La imagen lateral, situada en la parte inferior de la imagen, muestra un indentador cónico con un semiángulo  $\alpha$  que intersecciona con dos planos. El plano verde representa una superficie horizontal y el rojo otra con una pendiente  $\gamma$ . En ambos casos, la penetración es igual a  $h$ . Para la superficie horizontal, su intersección con un cono circular (con eje  $OO'$ ), genera un círculo, cuya proyección en un plano normal queda delimitada por la circunferencia verde que aparece en la vista superior. El centro  $O'$  del círculo se

encuentra en el eje  $OO'$  del cono. Por otro lado, una indentación sobre una superficie con una pendiente de ángulo  $\gamma < \alpha$  podría ser entendida como la intersección de un plano oblicuo con el cono, y produciría una elipse cuya proyección en un plano normal es, de nuevo, una elipse centrada en  $O''$  (dibujada en rojo en la vista superior de la figura).



**Figura 5.9. Vista lateral: representación gráfica de un indentador cónico penetrando una superficie perpendicular (línea sólida verde) y oblicua con un ángulo  $\gamma = 5^\circ$  (línea sólida roja). Vista superior (rotada  $90^\circ$ ): proyección del área de contacto utilizando el mismo código de colores. La línea azul celeste discontinua representa la sección transversal circular del cono con centro  $O''$  de la elipse oblicua roja. Sus intersecciones proporcionan el semieje  $a$ . Todas las líneas verticales discontinuas representan proyecciones imaginarias.**

Es posible calcular el radio  $r$  del círculo y el semieje  $a$  y  $b$  de la elipse en función de la penetración  $h$ , el ángulo semiapical del cono  $\alpha$  y el ángulo de inclinación  $\gamma$ :

$$r = h \tan \alpha \quad (5.1)$$

$$a = \frac{h \tan^{-1} \alpha}{\tan^{-2} \alpha - \tan^2 \gamma} \quad (5.2)$$

$$b = \left[ a^2 - \frac{(a \tan^{-1} \alpha - h)^2}{\tan^2 \gamma} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

Por tanto, la variación relativa de la proyección del área de contacto entre una indentación producida en una superficie con un ángulo de inclinación  $\gamma$  respecto a una indentación perpendicular es la diferencia entre el área de la elipse roja y el círculo

verde, dividido por el área de un círculo. Esta relación podría expresarse de la siguiente forma:

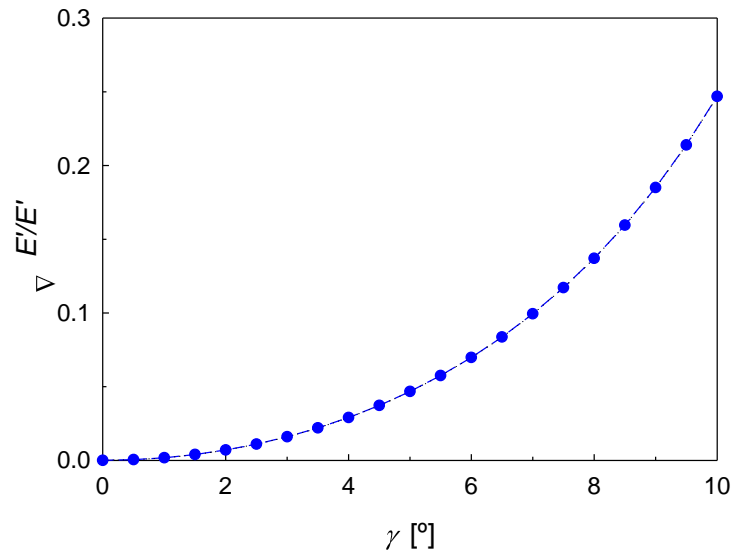
$$\Delta A = \frac{\pi ab - \pi r^2}{\pi r^2} = \frac{ab}{r^2} - 1 \quad (5.4)$$

El área de contacto proyectada y el módulo de almacenamiento pueden relacionarse entre sí de acuerdo a la ecuación 1.8 de esta tesis <sup>43</sup>, por lo que es posible expresar la variación relativa del módulo de la siguiente forma:

$$\frac{\Delta E'}{E'} = \frac{\Delta A}{2A} \quad (5.5)$$

De forma similar, y de acuerdo a la ecuación 1.6, la variación relativa de la dureza sigue esta expresión:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Delta A}{A} \quad (5.6)$$



**Figura 5.10.** Variación relativa del módulo de almacenamiento en función del ángulo de inclinación de una superficie respecto al plano horizontal, asumiendo un indentador cónico ( $\alpha \approx 70^\circ$ ).

Estas ecuaciones permiten estimar el error relativo que se produce en los valores de  $E'$  y  $H$  como consecuencia de la inclinación de la superficie. Queda claro que los valores para localizaciones donde la superficie presenta un ángulo de inclinación son

más elevados que los asociados a una indentación perpendicular porque la proyección de área de contacto de una elipse es superior a la de un círculo.

La figura 5.10 muestra el error relativo que se produce en los valores del módulo en función del ángulo de inclinación  $\gamma$ . Como se puede apreciar, esta relación es independiente de la penetración  $h$ . En el caso particular que nos ocupa, la superficie de las esferulitas presenta unos ángulos de inclinación máximos de  $1.5^\circ$ , por lo que el error esperado, tanto para la dureza como para el módulo de almacenamiento, es inferior al 1%.

Una última consideración que merece la pena comentar se refiere al espesor de las películas de P3HB-co-3HV. Los experimentos presentados en esta tesis se han llevado a cabo en películas con un espesor que ha variado entre  $8\text{ }\mu\text{m}$  (figura 5.6) y  $150\text{ }\mu\text{m}$  (figura 5.1). Los resultados indican que el ordenamiento cristalino de la superficie es independiente del espesor de la película. Una de las objeciones a los resultados experimentales de WAXS y microscopía óptica polarizada, que apoyan la rotación continua de las laminillas, es que la recogida de la señal se realiza a lo largo del espesor de la muestra y, por tanto, lo que parece una variación continua puede ser una consecuencia de una integración de señales. En este trabajo, se han encontrado cambios continuos de las propiedades mecánicas entre bandas adyacentes y se ha demostrado que este comportamiento es una consecuencia directa de la morfología bandeada de la superficie. Este hecho representa por sí solo un avance muy importante respecto a los resultados obtenidos por otras técnicas.

## 5.2 Sistemas multilaminares de matriz termoplástica y tejido de fibra de carbono

En la introducción se planteó la necesidad de conseguir materiales cada vez más ligeros, pero igualmente resistentes, duraderos y tenaces. La industria del transporte, y en especial, la aeroespacial, ha evolucionado hacia la laminación de matrices poliméricas con fibras de diferente naturaleza a fin de satisfacer esta necesidad<sup>155-157</sup>, principalmente haciendo uso de resinas poliméricas<sup>157-159</sup>. Los compuestos preparados a partir de fibras (de carbono, de vidrio, basalto, aramida, fibras naturales, etc.) junto a refuerzos con dimensiones nanométricas (grafeno, nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, nanoarcillas, etc.) son conocidos como compuestos

multiescalares o jerárquicos <sup>160,161</sup>. Sus posibilidades en el plano son sobresalientes en términos mecánicos, térmicos e incluso eléctricos <sup>38,162</sup>. Sin embargo, las transversales, a través de las distintas láminas de polímero/fibra, siguen siendo un desafío para los investigadores, y las prestaciones mecánicas finales dependen, en gran medida, de la adhesión interfacial entre la matriz y las fibras <sup>7</sup>, controladas por la interfaz, la frontera física entre la fibra y el polímero, y la interfase, la región que rodea la fibra que puede presentar unas características y una morfología diferentes al resto del material.

Por tanto, el estudio de las interfases es fundamental para la optimización de las propiedades de los sistemas multilaminares y, para ello, se han empleado una gran variedad de técnicas. Por ejemplo, el desarrollo de las interfases en la frontera entre una matriz epoxi y fibras de sílice con CNT injertados se ha abordado mediante espectroscopía Raman, AFM y nanoindentación <sup>132</sup>. Otros autores han explorado la posible presencia de una interfase usando la espectroscopía de infrarrojos <sup>163</sup> o la microscopía de fuerzas acústicas <sup>164</sup>, pero ha sido la nanoindentación una de las técnicas que comúnmente empleadas para su caracterización <sup>132,165-167</sup>. Todos los estudios coinciden en describir la nanoindentación como una técnica efectiva, precisa y útil, capaz de discernir entre las propiedades mecánicas locales de la interfase respecto a las de la matriz polimérica <sup>167</sup>.

El refuerzo con nanocargas carbonáceas, especialmente con nanotubos de carbono, ha demostrado ser una estrategia muy efectiva para mejorar las propiedades mecánicas de las interfases entre matrices poliméricas y fibras convencionales que se han podido evaluar, bien directamente <sup>35,132</sup>, o a través de las propiedades interlaminares del compuesto <sup>168,169</sup>. En la última década, el desarrollo de estrategias para la adecuada interacción de CNT con fibras, normalmente de carbono, con vistas a su incorporación en una matriz ha supuesto un área de gran actividad, especialmente en compuestos de resinas epoxi <sup>168-171,172</sup>. Los métodos de dispersión directa suelen utilizar una punta sonicadora <sup>171</sup> o agitación mecánica <sup>172</sup>, a fin de mejorar la distribución de la nanonocarga en la matriz. Existen otras aproximaciones, tales como la deposición <sup>168</sup> o el injerto <sup>132,169</sup> de CNT sobre la superficie de las fibras, que han demostrado mejorar considerablemente las propiedades mecánicas interlaminares <sup>168,169</sup> o, más localmente, las de las interfases <sup>132</sup>, en compuestos de resina epoxi. La búsqueda de nuevas rutas para superar las limitaciones de las ya existentes ha derivado, más recientemente, en el desarrollo de compuestos de resina epoxi reforzada con CF mediante un mecanismo

doble: por una parte, los CNT se generan directamente sobre la superficie de CF; por otra, la matriz epoxi se refuerza con CNT <sup>170</sup>. Aún más, se ha desarrollado una nueva ruta para la preparación de una cobertura uniforme de CNT sobre CF, que da lugar a unas excelentes propiedades interfaciales cuando se integra en una resina epoxi <sup>171</sup>. Puede apreciarse que la mayoría de los avances en compuestos jerárquicos se han conseguido utilizando una resina epoxi, siendo mucho más limitados los estudios sobre polímeros termoplásticos <sup>35</sup>.

Existen algunos ejemplos en los que el grafeno se ha empleado para mejorar la interfaz fibra/polímero, pero su número es significativamente menor que aquéllos que utilizan CNT como nanocarga <sup>173-175</sup>. Se ha podido demostrar que un recubrimiento de óxido de grafeno sobre las fibras de carbono mejora la adhesión interfacial con la matriz termoplástica <sup>174</sup> o epoxi <sup>175</sup>. Además, se ha constatado que la modificación de la superficie de CF con grafeno, como refuerzo para resinas epoxi, incrementa notablemente la tensión interfacial de cizalla <sup>173</sup>.

El desarrollo de nuevas rutas en la búsqueda de una interfaz polímero/CF más adecuada para compuestos jerárquicos multilaminares sigue evolucionando hoy en día. La presencia de un refuerzo carbonáceo se presenta como una de las opciones más viables para mejorar la adhesión entre el polímero y la superficie de la CF. En concreto, en esta tesis se ha propuesto la incorporación de grafeno (modificado o no) a matrices termoplásticas que, a su vez, se alternan con tejido de CF para formar laminados. Se espera que el grafeno influya en las propiedades de la matriz termoplástica, tal y como ya se ha avanzado en el capítulo 4, y también en el desarrollo de las interfases con las CF. Además, es importante recordar que el grafeno puede impartir conductividad (al contrario que el óxido de grafeno, por ejemplo), expandiendo el abanico de aplicaciones de estos laminados.

Este apartado aborda el estudio de las propiedades mecánicas locales de laminados de iPP o PEEK con grafeno y CF. Para ello, se utiliza la técnica de nanoindentación, y el objetivo se centra, especialmente, en determinar la influencia del grafeno en las propiedades de la posible interfase entre la matriz termoplástica y las fibras de carbono.

### 5.2.1 Matriz de iPP alternando con fibra de carbono

Los nanocompuestos de iPP y grafeno estudiados en la sección 4.1 de esta tesis fueron utilizados posteriormente para preparar materiales jerárquicos con tejido de CF. Estos materiales, cuyo esquema general puede verse en la figura 2.10b, se han preparado a partir de dos láminas de tejido de fibra y tres láminas de polímero. Se estudiaron cuatro materiales jerárquicos: laminado de iPP (iPP+CF), laminado de iPP con 0.9% vol. de grafeno comercial (G/iPP1+CF), laminado con 1.6% vol. de grafeno comercial (G/iPP2+CF) y laminado con 1.9% vol. grafeno modificado químicamente (G-PP/iPP3+CF). Nótese que la nomenclatura adoptada para los laminados es la siguiente: “nombre del polímero o nanocompuesto”+CF.

Por otro lado, hay que señalar que el grupo del ICTP-CSIC realizó medidas de conductividad eléctrica en la sección transversal y la superficie de los laminados <sup>176</sup>. Se pudo determinar que la conductividad eléctrica a través del espesor era significativamente menor en los nanocompuestos con grafeno modificado, probablemente debido a una peor transferencia de carga eléctrica desde las fibras de carbono a la matriz de polímero. Por otra parte, se observó que la conductividad eléctrica en la superficie era mayor a medida que se incrementaba el contenido en grafeno.

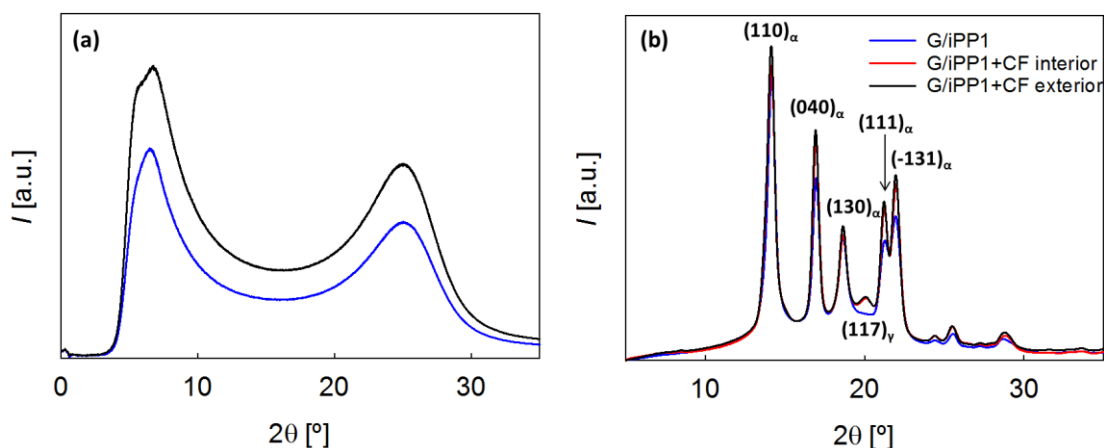
#### 5.2.1.1 Cambios estructurales en la lámina polimérica

Durante el proceso de conformación de los laminados de iPP puro y CF, se observó que si se empleaba una película de iPP previamente preparada mediante extrusión y moldeo por prensa (tal y como se describe en el apartado 2.3.3), el producto resultante se delaminaba al manipularlo. Esto fue atribuido a la probable degradación de las cadenas de iPP debido a un tratamiento térmico excesivamente largo. Hay que mencionar que esta delaminación no se observó para el caso de los nanocompuestos, ya que, como se ha mencionado con anterioridad, el grafeno eleva significativamente la temperatura de degradación térmica. Por tanto, se decidió preparar el laminado iPP+CF empleando directamente la granza de iPP. De esta manera, se pudo conseguir un laminado con integridad estructural.

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.1 de esta tesis, se analizó la nanoestructura de los laminados de polipropileno a través de la técnica WAXD. En la figura 5.11a se recoge la intensidad frente al ángulo de difracción obtenido sobre dos



porciones de tejido de CF antes de introducirse en el laminado. Como se puede observar, cada uno de los perfiles de intensidad muestra dos halos amorfos bien definidos. El estudio de la nanoestructura de la matriz polimérica en los laminados se llevó a cabo despegando la lámina polimérica del tejido de fibra del polímero, ya que, de otra manera, no se detectaba intensidad difractada, debido a una excesiva cantidad de material y a la alta absorbancia de las fibras de carbono.



**Figura 5.11 (a) Intensidad frente a ángulo de difracción de dos porciones de tejido de fibra de carbono. (b) Integración de la intensidad frente a  $2\theta$  para la muestra de G/iPP1 (azul) y G/iPP1+CF en la cara interna (rojo) y externa (negro) de polímero del laminado.**

Para estudiar la posible variación de la nanoestructura en distintos puntos del material, se recogieron imágenes WAXD en distintas posiciones aleatorias de las láminas poliméricas externas e interna de cada laminado. Este análisis reveló que no existen diferencias estructurales significativas en los diferentes puntos de las láminas poliméricas, pero sí respecto al polímero de partida. En la figura 5.11b se muestra la intensidad de difracción frente a  $2\theta$  para la película de G/iPP1 (en azul), y para la lámina polimérica interna (rojo) y externa (negro) del laminado G/iPP1+CF. Se puede comprobar que el iPP, en el caso de la película aislada, presenta una fase  $\alpha$ . Cuando este nanocompuesto se integra en el laminado, aparece un nuevo pico cristalino a  $2\theta \approx 20^\circ$ , que se corresponde con una pequeña contribución de la fase  $\gamma$ <sup>74</sup>.

La fase  $\alpha$  del polipropileno es la más común de todas y, como se ha mencionado con anterioridad, presenta una estructura monoclinica<sup>74</sup> y es la más común de todas. Por el contrario, la fase  $\gamma$ , asociada a una estructura ortorrómbica, sólo tiene lugar cuando se dan condiciones muy específicas, como por ejemplo, materiales isotácticos de gran

estereorregularidad <sup>177</sup>, muestras con muy bajo peso molecular (del orden de 3000 g/mol, improbable en este caso) <sup>178</sup> o en muestras cristalizadas a elevadas presiones <sup>179</sup>. Además, existen estudios que señalan que la presencia de refuerzos carbonáceos, como los nanotubos de carbono <sup>180</sup> o las nanoarcillas <sup>181</sup>, favorecen la formación de fase gamma. Los resultados calorimétricos de las muestras G/iPP1 y G/iPP1+CF <sup>176</sup>, realizados de forma complementaria a los análisis de rayos X, apuntan a que no existe una diferencia apreciable en el peso molecular de iPP, por lo que la presencia de fase gamma no puede explicarse en base a este criterio. De la misma manera, la estereorregularidad no puede variar de unas muestras a otras porque en todos los casos se ha partido del mismo compuesto con idéntica configuración. Por tanto, la etapa de prensado para conformar los laminados parece ser la causa de la aparición de la fase  $\gamma$ .

La cristalinidad de las láminas exteriores e interior de los nanocompuestos en los diversos laminados se recoge en la tabla 5.1, junto con la de las películas aisladas análogas, para su comparación. Se ha encontrado que la cristalinidad de las películas de los laminados es mayor de manera general para todos los materiales. De hecho, como puede observarse en la figura 5.11b, la muestra de G/iPP1+CF presenta picos cristalinos de mayor área respecto a la película del nanocompuesto aislada.

**Tabla 5.1** Cristalinidad de las muestras de iPP en forma de película y dentro del laminado en las capas exteriores e interiores.

		iPP granza	G/iPP1	G/iPP2	G/iPP4	G-PP/iPP3
	<b>Película</b>	53	57	57	56	57
<b>Laminado</b>	<b>Exterior</b>	53	61	61	62	63
	<b>Interior</b>	53	60	-	-	-

El máximo de difracción característico del plano (130), asociado a la fase  $\alpha$ , se utilizó para determinar las posibles diferencias en el tamaño mínimo lateral de coherencia cristalina entre las muestras. En este pico no se solapan contribuciones de otras fases cristalinas, lo que permite comparar tamaños de cristales asociados exclusivamente a la fase principal del material, la fase  $\alpha$ . La tabla 5.2 muestra que no existe una diferencia significativa en el tamaño de cristal de iPP en la película aislada o formando parte del laminado.

**Tabla 5.2 Tamaño mínimo lateral de coherencia cristalina determinado por la ecuación de Scherrer<sup>39</sup> perpendicular a los planos (130).**

		iPP granza	G/iPP1	G/iPP2	G/iPP4	G-PP/iPP3
<b>Película</b>		15	16	16	16	16
<b>Laminado</b>	<b>Exterior</b>	18	18	16	17	17
	<b>Interior</b>	17	16	-	-	-

#### 5.2.1.2 Mapeado de las propiedades mecánicas en torno a una fibra de carbono en la frontera con iPP

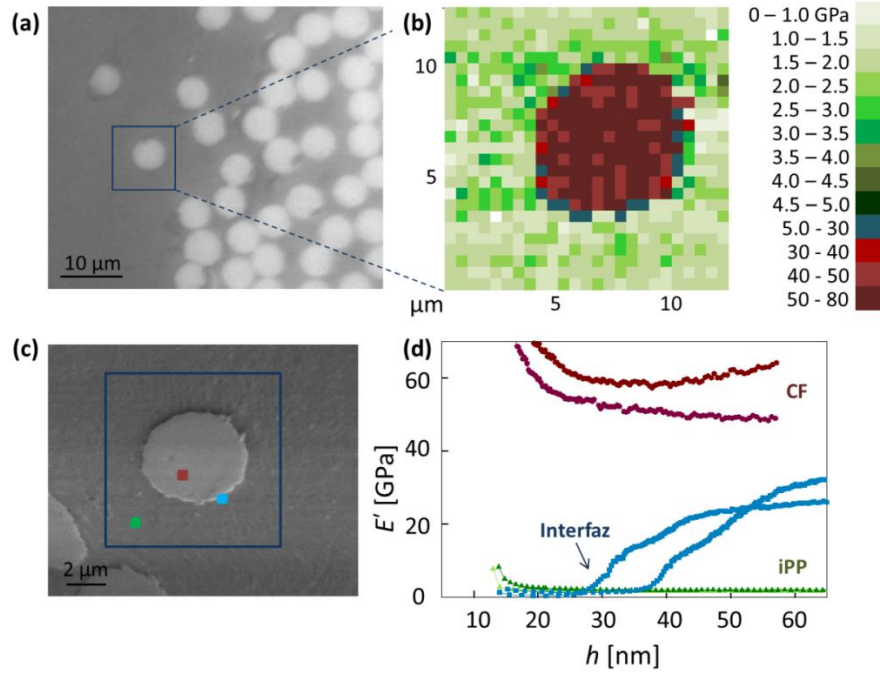
La nanoindentación permite mapear las posibles variaciones en las propiedades mecánicas de los laminados a consecuencia de la incorporación de grafeno en diferentes cantidades o de la modificación química del refuerzo. Para tal fin, se realizaron mapas de 25 x 25 indentaciones con una profundidad de  $h = 50$  nm separadas por  $0.5 \mu\text{m}$ , cubriendo un área total de  $12.5 \times 12.5 \mu\text{m}^2$  por cada mapa. Para realizar estas medidas, se ha tenido en cuenta la siguiente consideración.

La geometría de un indentador Berkovich determina la expresión  $l = 7.53 \times h$ ; donde  $h$  es altura de la pirámide (profundidad de la huella) y  $l$  es el lado de la base triangular. La distancia entre el centro de una indentación y un extremo es de 175 nm, por lo que un espaciado de 500 nm entre las huellas mantiene despreciable la interacción entre los campos de deformación de indentaciones adyacentes. Para confirmar esto último, se realizaron una serie de indentaciones con la misma profundidad y separación que la empleada en los mapas en localizaciones donde cabía esperar un comportamiento constante del módulo de almacenamiento y la dureza en función de la penetración. Se encontró que los valores de  $E'$  y  $H$  permanecían constantes en el régimen esperado (para  $h > 30$  nm; por debajo de este valor las medidas pueden estar afectadas por errores debidos a la calibración del área de contacto punta-muestra, transición de modo de deformación de punta esférica a piramidal, irregularidades superficiales, etc.)<sup>12</sup>. Por tanto, se descartó la influencia de la interacción entre los campos de deformación de huellas adyacentes sobre los valores de las propiedades mecánicas.

##### 5.2.1.2.1 Propiedades de la interfase entre iPP y una fibra de carbono

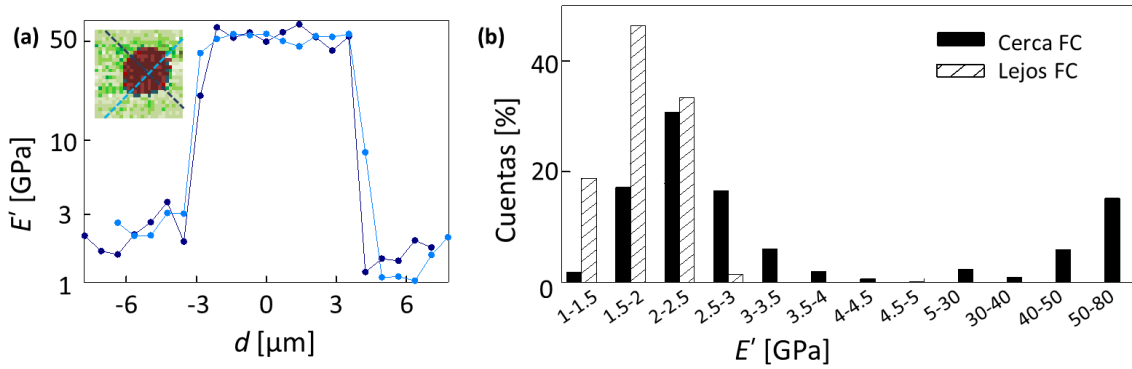
El estudio de las propiedades mecánicas en la frontera entre el tejido de CF y el polímero se inició en la muestra sin ningún tipo de grafeno, iPP+CF. La figura 5.12a muestra la imagen óptica de la región donde se realizó el mapa de propiedades mecánicas, delimitada con un cuadrado azul. A la derecha se representa el valor del

módulo de almacenamiento para  $h = 50$  nm en cada punto utilizando el siguiente código de colores: para valores  $E' < 5$  GPa, asociados a la matriz de iPP, se usan tonos en verde, y para valores de  $E' > 30$  GPa, asociados a la CF, se utilizan tonos rojizos. Los datos de  $E'$  entre 5 y 30 GPa (en azul) son el resultado de indentaciones que comienzan en la matriz polimérica y entran en contacto con la CF en algún punto de su recorrido.



**Figura 5.12** (a) Imagen óptica de la región estudiada. Con un cuadrado azul se ha delimitado la zona donde se realiza el mapa de propiedades mecánicas. (b) Valores de  $E'$  ( $h = 50$  nm) de un mapa de 25 x 25 indentaciones separadas por 0.5 μm. El código de colores utilizado se sitúa a la derecha de la imagen. (c) Imagen SEM de la región estudiada. Los puntos indican las localizaciones de algunas de las curvas de la figura d (mismo código de colores). (d) Representación de  $E'$  en función de  $h$  para seis indentaciones del mapa en b.

La figura 5.12d contiene, a modo de ejemplo, la representación de  $E'$  en función de  $h$  para varias localizaciones del mapa. Para la matriz polimérica y las fibras (representaciones en color verde y rojo, respectivamente), se han obtenido valores constantes del módulo para penetraciones  $h > 30$  nm, aproximadamente. En el caso de las indentaciones representadas en color azul, es posible observar un punto de inflexión que marca el contacto del indentador con la fibra. Para la medida de la dureza se obtuvieron resultados análogos.



**Figura 5.13** (a) Variación de los valores de  $E'$  en función a la distancia al centro de la fibra de carbono a lo largo de las líneas representadas arriba a la izquierda. (b) Barras negras, número de apariciones de un valor de  $E'$  en la figura 5.12b. Barras rayadas, valores de  $E'$  para una región alejada de cualquier fibra de carbono.

La figura 5.13a muestra los valores de  $E'$  a lo largo de dos líneas que cruzan el mapa de propiedades mecánicas, tal y como se muestra en la parte superior izquierda de la figura. Nótese que se ha utilizado una escala logarítmica para facilitar la visualización de los datos. Se puede observar una zona central donde los valores del módulo se encuentran estables en torno a 50 GPa, y que corresponden con la CF. Estos valores caen repentinamente a ambos lados del *plateau*, y en tan solo un intervalo de 1  $\mu\text{m}$  toman valores de  $E' = 1 - 3$  GPa, característicos de la matriz de iPP. Puede apreciarse que sólo existen dos datos intermedios entre la matriz y la fibra (en torno a 10 – 20 GPa), que corresponden a indentaciones iniciadas en la matriz y que han tocado la fibra durante el experimento (del tipo “azul” descrito en la figura 5.12d). Este tipo de indentaciones definen con claridad la posición del eje de la fibra. Lo que resulta más interesante de la figura 5.13a es el ligero aumento de  $E'$  que se observa al desplazarse desde posiciones claramente asociadas a la matriz ( $d = -8 \mu\text{m}$ ) al borde de la fibra ( $d \approx -3 \mu\text{m}$ ). Este aumento podría estar asociado a la aparición de una interfase. Sin embargo, dicha tendencia no parece reproducirse al otro lado de la fibra, por lo que se decidió proceder a un análisis de los datos en términos de frecuencia de aparición.

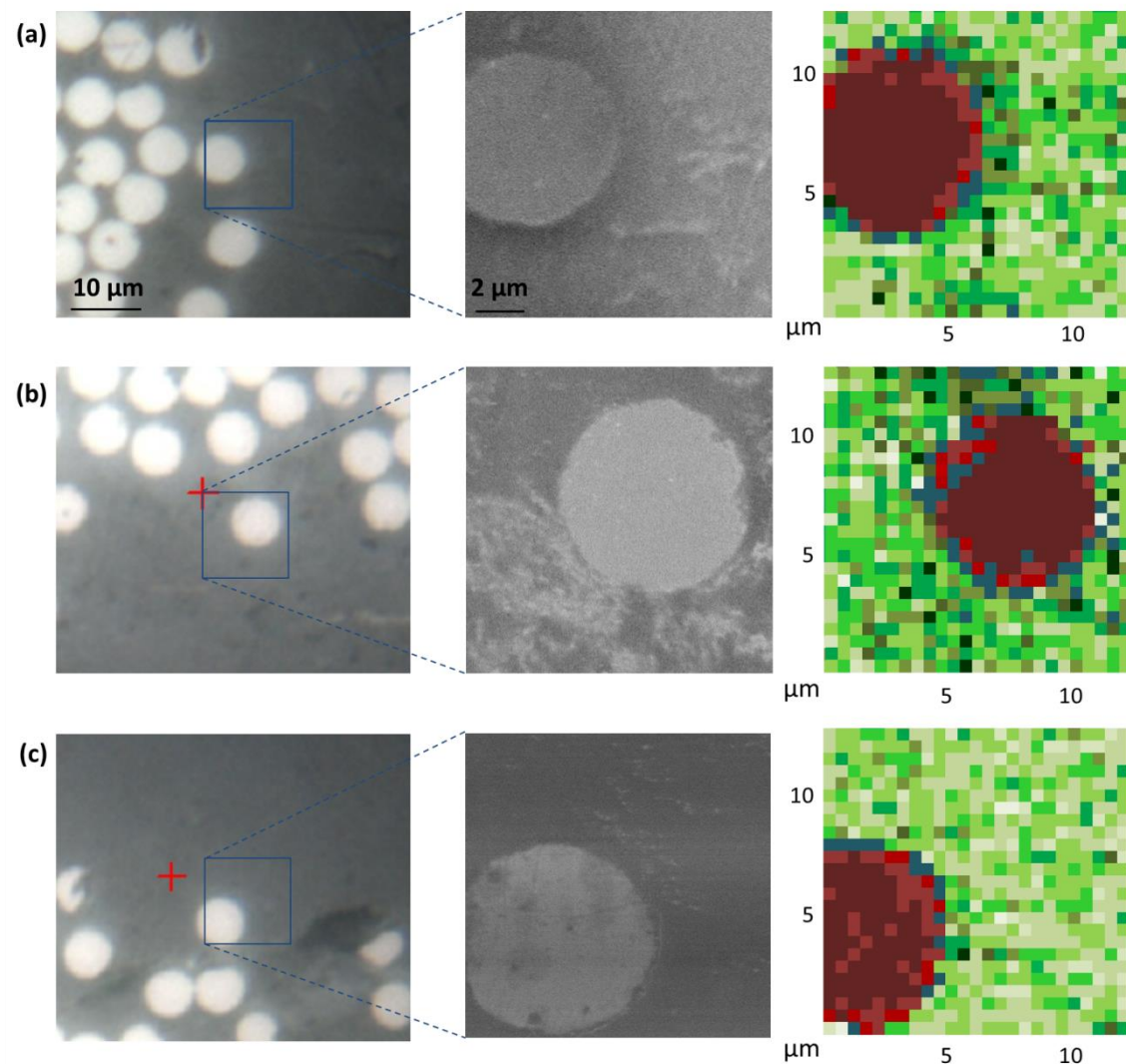
En la figura 5.13b se representa el conteo del número de veces que aparece un valor en el mapa de la figura 5.12b (barras negras). La distribución resultante presenta dos máximos, uno entre 50 y 80 GPa, asociado a la CF, y otro en torno a 1.5 y 2 GPa, asociado a la matriz de iPP. Estos datos se contrastaron con un análisis realizado sobre la matriz polimérica alejada de cualquier CF (barras rayadas), donde sólo se encontraron

datos por debajo de 3 GPa. Se puede observar que, por debajo de 5 GPa, el máximo de ambas distribuciones es muy similar, y lo que resulta más interesante es reconocer la presencia de una serie de datos, entre 2 y 4.5 GPa, que sólo están presentes en los alrededores de la CF. Estos resultados sugieren la presencia de una interfase de unas pocas micras de tamaño.

#### *5.2.1.2.2 Variación de la interfase con la incorporación de grafeno*

Se realizaron experimentos análogos en los tres laminados que incorporaban grafeno. La figura 5.14 muestra los resultados para G/iPP1+CF (a), G/iPP2+CF (b) y G-PP/iPP3+CF (c), e incluye la imagen óptica de la región donde se llevó a cabo el experimento, señalando con un cuadrado azul el área específica del mapeado, su microscopía SEM y el mapa de propiedades mecánicas.

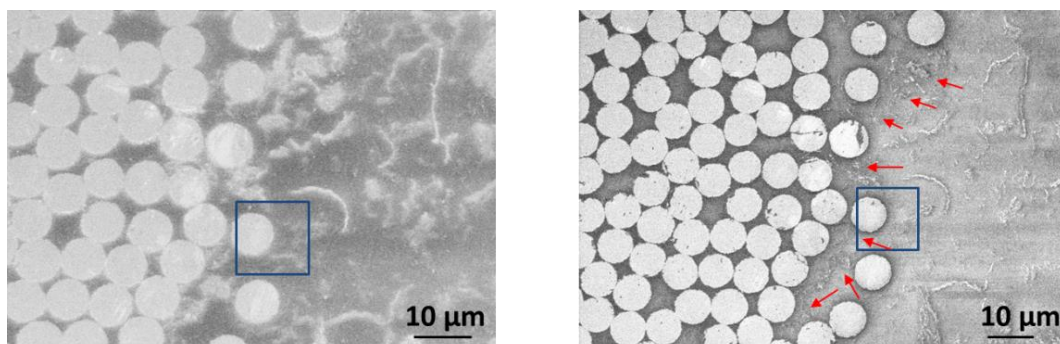
A primera vista, puede observarse que todos los mapas incluidos en la figura 5.14 presentan un mayor número de datos de color verde oscuro (asociados a  $E'$  mayores) que el de iPP+CF. Este aumento local de las propiedades mecánicas se relacionó con la presencia del grafeno, y está de acuerdo con lo ya discutido para las propiedades a escala micrométrica (capítulo 4.1 de esta tesis). Por otro lado, se observó que los valores de  $E'$  más elevados tienden a aparecer en las regiones más cercanas a la CF (ver muestras G/iPP1+CF y G/iPP2+CF de la figura 5.14b). Esto puede interpretarse como resultado de dos factores que pueden contribuir simultáneamente: i) la aparición de una interfase, con propiedades mejoradas respecto a iPP+CF; ii) la presencia de grafeno en el borde la fibra. En las imágenes SEM de la figura 5.14, tomadas en las mismas regiones donde se hicieron los mapas de nanoindentación, puede observarse la aparición de varias láminas de grafeno cercanas a la superficie. Sin embargo, no es posible asociar la presencia de este grafeno con posiciones de alto valor de  $E'$ . Esto puede ser debido a que en SEM, la penetración máxima del haz de electrones no suele superar los 10 nm, mientras que las penetraciones alcanzadas con el indentador son de 50 nm. Por tanto, el alcance del campo de deformación asociado a estas medidas es, al menos, un orden de magnitud superior que la profundidad de la capa analizada por SEM. Esto justificaría que no se encuentre una correspondencia exacta entre los resultados de microscopía electrónica y el análisis local de las propiedades mecánicas.



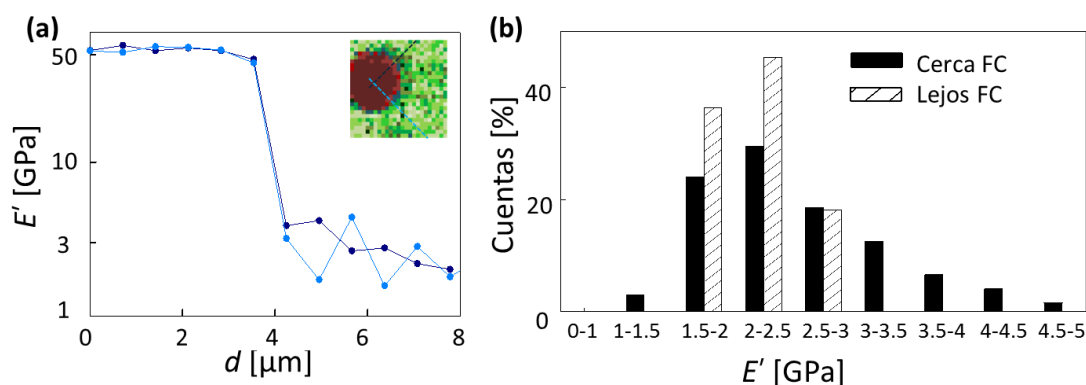
**Figura 5.14** En la primera columna, imagen óptica de la zona de estudio (donde se señala la región del mapeado con un cuadrado azul), imagen SEM de la región del mapeado en la segunda columna y mapa de propiedades mecánicas para las muestras G/iPP1+CF (a), G/iPP2+CF (b) y G-PP/iPP3+CF (c). Misma escala que la figura 5.12.

Por otra parte, la figura 5.15 muestra las imágenes SEM tomadas sobre la zona del frente de fibras donde está situada la CF de la figura 5.14a. Estas imágenes resultan esclarecedoras y muestran cómo las fibras de carbono actúan de filtro, dificultando la difusión de grafeno hacia el interior de los manojos de fibras. El grafeno tiende a acumularse en el frente de fibras y cabría esperar que esto contribuyera a un aumento de las propiedades mecánicas en la región de transición entre la matriz y la fibra.





**Figura 5.15** Imágenes SEM de la muestra G/iPP1+CF en los alrededores del mapeado (señalado con un cuadrado azul). Las regiones de mayor concentración de grafeno se han señalado con una flecha roja.



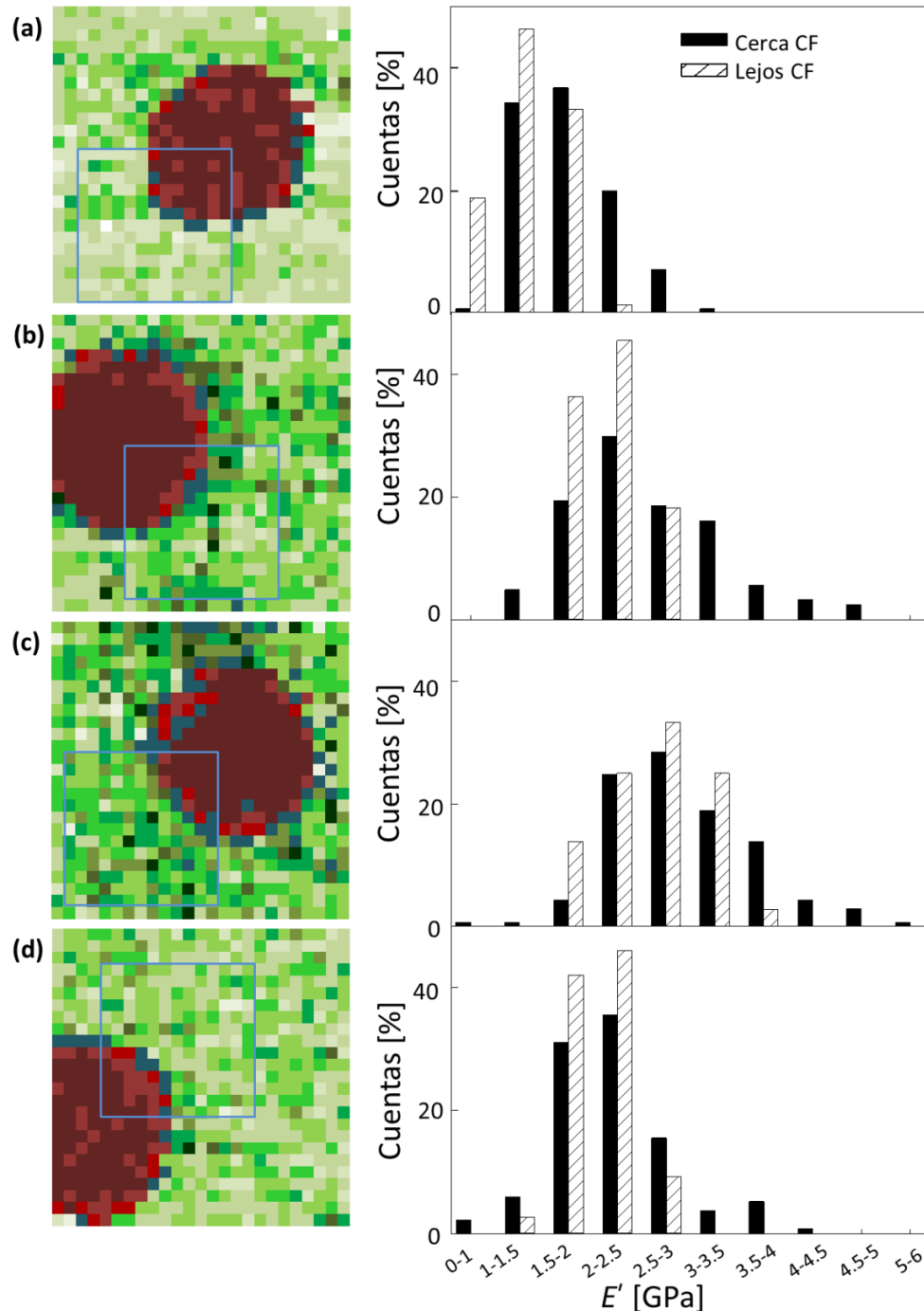
**Figura 5.16** (a) Variación de los valores de  $E'$  en función de la distancia al centro de la fibra de carbono, a lo largo de las líneas representadas en el mapa de la derecha, en la muestra de G/iPP1+CF. (b) Barras negras, número de apariciones de cada rango de valores, por debajo de 5 GPa, de  $E'$  en el mapa de la figura 5.14a. Barras rayadas, distribución de valores de  $E'$  para una región alejada de cualquier CF.

La figura 5.16 muestra el análisis de datos realizado sobre el mapa de G/iPP1+CF (figura 5.14a), de forma similar al llevado a cabo para iPP+CF (figura 5.13). El perfil de  $E'$  a lo largo de dos líneas que cruzan la CF muestra un ligero aumento de las propiedades mecánicas en la región cercana a la fibra, al igual que ocurriera en la muestra de iPP+CF, aunque la dispersión de datos dificulta la determinación exacta de las propiedades de esta región. Siguiendo el mismo criterio adoptado en el laminado sin grafeno, se realizó un recuento de datos del mapa de la figura 5.14a, y también de datos alejados de cualquier fibra, y ambas distribuciones se muestran en la figura 5.16b. En primer lugar, la comparación de las distribuciones cerca de CF para los laminados con (figura 5.16b) y sin grafeno (figura 5.13b) sugiere que la incorporación de grafeno



provoca un corrimiento de los datos de  $E'$  hacia valores más elevados y una mayor asimetría, i.e., la “cola” de la parte superior de la distribución parece cobrar más importancia. Las posibles causas de estos cambios se discuten más adelante.

#### 5.2.1.2.3 Influencia de la modificación del grafeno



**Figura 5.17** (Izquierda) Mapas de propiedades mecánicas (usando la misma escala cromática que la figura 5.12) y (derecha) distribuciones de datos de  $E' < 6$  GPa para la región equivalente del cuadrado azul (barras negras) y para datos recogidos en la matriz alejados de cualquier fibra de carbono (barras rayadas) en las muestras: iPP+CF (a), G/iPP1+CF (b), G/iPP2+CF (c) y G-PP/iPP3+CF (d).

La figura 5.17 resume los resultados obtenidos en los cuatro laminados e incluye el mapa de  $E'$  y la distribución de sus valores cerca y lejos de la fibra. Las distribuciones se obtuvieron a partir del recuento de datos en los recuadros que aparecen en cada uno de los mapas, elegidos de manera que el área analizada fuera equivalente y, por tanto, sus distribuciones comparables cuantitativamente. Para este análisis, sólo se han considerado los datos con valores del módulo de almacenamiento y de dureza constantes con la penetración. De esta manera, no se tienen en cuenta los datos asociados a localizaciones en las que el indentador contacta directamente con la fibra. Además, las distribuciones tampoco incluyen los datos asociados a la CF, dado que no son de interés para el presente estudio.

La distribución de datos alejados de la fibra (barras rayadas) muestra un desplazamiento progresivo hacia valores más elevados a medida que aumenta el contenido en grafeno de la matriz (de 0 hasta 1.6% vol., ver figuras 5.17a hasta 5.17c). Teniendo en cuenta que el grado de cristalinidad y el tamaño lateral de cristal es muy similar en todas las muestras (tabla 5.1 y 5.2), es posible afirmar que el aumento de los valores de  $E'$  se debe al efecto de refuerzo del grafeno, y no a cambios en la nanoestructura de la matriz.

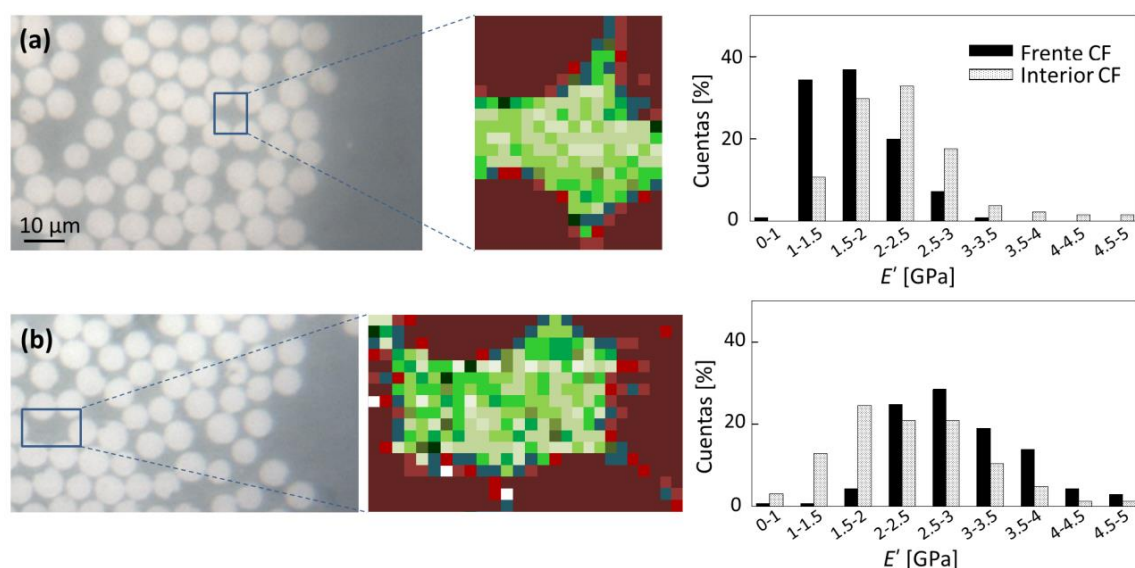
La figura 5.17 muestra que las distribuciones de  $E'$  para los datos cerca de CF (barras negras), están centrados aproximadamente en los mismos valores que aquéllas alejadas de CF (barras rayadas). Sin embargo, en este último caso, las distribuciones son asimétricas debido a la aparición de colas a valores altos de  $E'$ . Como ya se ha comentado con anterioridad, para el caso de iPP+CF, esta cola podría estar asociada a la aparición de una interfase entre la matriz y la fibra. Puede observarse que la incorporación de grafeno tiene dos importantes consecuencias para las colas de las distribuciones. Centrándonos, en primer lugar, en los laminados con grafeno sin modificar, se puede comprobar que las colas de las distribuciones incluyen valores más altos de  $E'$  y que, además, esta parte de la distribución cobra más relevancia, es decir, la distribución es más asimétrica. Este resultado podría interpretarse como consecuencia de la acumulación de grafeno cerca de las fibras de carbono, como ya se ha sugerido con anterioridad. Además, la proliferación de grafeno cerca de la frontera entre la matriz polimérica y las fibras podría promover cambios en la nanoestructura de la matriz que podrían contribuir a la mejora de las propiedades mecánicas de esta región de transición.

En el caso de los laminados que incluyen grafeno modificado químicamente, esta cola de altos valores de  $E'$  (barras negras) es significativamente más pequeña que en los laminados con grafeno sin modificar. Este resultado está de acuerdo con la sugerencia de que las cadenas de PP producen un descenso significativo de las propiedades mecánicas del grafeno y refuerzan la idea de que la asimetría de las distribuciones de  $E'$  está asociada a la acumulación de grafeno en el frente de fibras.

#### 5.2.1.3 Mapeado de las propiedades mecánicas en el interior del tejido de CF

En último lugar, con objeto de profundizar en el estudio de las interfases, se examinaron las propiedades mecánicas de dos laminados (iPP+CF y G/iPP2+CF) en el interior del tejido de CF. La figura 5.18 muestra, a la izquierda, las imágenes ópticas de las superficies de los laminados, donde se señala las regiones elegidas para el mapeado (recuadros azules). En la columna central, se presentan los mapas de propiedades mecánicas siguiendo la misma escala que la figura 5.12. En último lugar, a la derecha de la figura, se muestran las distribuciones de los valores de  $E'$  (barras punteadas), obtenidas a partir del recuento de datos. Se han incluido, asimismo, las distribuciones “Cerca de CF” de las figuras 5.17a y c (barras negras), para su comparación.

La figura 5.18a muestra que en el interior del tejido de fibra en el laminado iPP+CF, los valores de  $E'$  son superiores a los encontrados en el frente de CF. Se puede observar que el número de datos con  $E' < 1.5$  GPa disminuye, mientras que aumenta para  $E' > 2$  GPa. Estos resultados apoyan el concepto de una interfase entre iPP y CF, con unas propiedades mecánicas superiores a la de la lámina polimérica, y cuya presencia cabría esperar proporcionalmente mayor en el interior del tejido que en el frente.



**Figura 5.18** Imagen óptica, mapa de propiedades mecánicas y distribución de valores de  $E'$  (barras punteadas) para iPP+CF (a) y G/iPP2+CF (b). La distribución de  $E'$  en el frente de fibras (barras negras) ha sido tomada de la figura 5.17.

En cuanto al laminado con grafeno, G/iPP2+CF, los resultados obtenidos parecen seguir la tendencia contraria al laminado sin grafeno. Se puede observar que la distribución en el interior del tejido se desplaza hacia valores del módulo más pequeños, comparados con los encontrados en el frente de fibras. Resulta especialmente revelador que las distribuciones de  $E'$  en el interior de ambos tejidos (iPP+CF y G/iPP2+CF) sean tan similares, mientras que existen diferencias muy notables en el frente de fibras. Esto puede explicarse en base a la alta concentración de grafeno que se ha podido detectar en el frente de los manojos de fibras (ver figura 5.15) y que sugiere que las CF actúan de filtro frente al grafeno. Por tanto, el refuerzo de iPP dentro del tejido de CF recae sobre la poca cantidad de grafeno que haya podido filtrarse entre las fibras de carbono. Como consecuencia, la distribución de propiedades mecánicas en los laminados con y sin grafeno muestra una gran similitud.

#### 5.2.1.4 Propiedades interfaciales mediante ensayos de empuje de fibras aisladas (“push in”)

Con objeto de obtener una información adicional sobre las propiedades interfaciales polímero-CF, se realizaron, en colaboración con el Prof. M.A. Monclús del Instituto de Materiales del IMDEA (Getafe, Madrid), una serie de experimentos aplicando una fuerza de empuje local (“push in”) sobre fibras aisladas por medio de un triboindentador Hysitron TI950 provisto de una punta cilíndrica de base plana de 5  $\mu\text{m}$  de diámetro<sup>176</sup>.

El diámetro de la base del cilindro debe ser lo suficientemente grande como para garantizar que no exista una deformación plástica en la fibra y, por tanto, cualquier desviación en la curva carga-desplazamiento pueda ser atribuida únicamente a una descohesión (“debonding”) de la intercara entre la fibra y la matriz. Todos los ensayos se realizaron en modo de control de desplazamiento a una velocidad de 15 nm/s, que es lo suficientemente lenta como para poder despreciar cualquier efecto debido a la velocidad de deformación de la matriz polimérica.

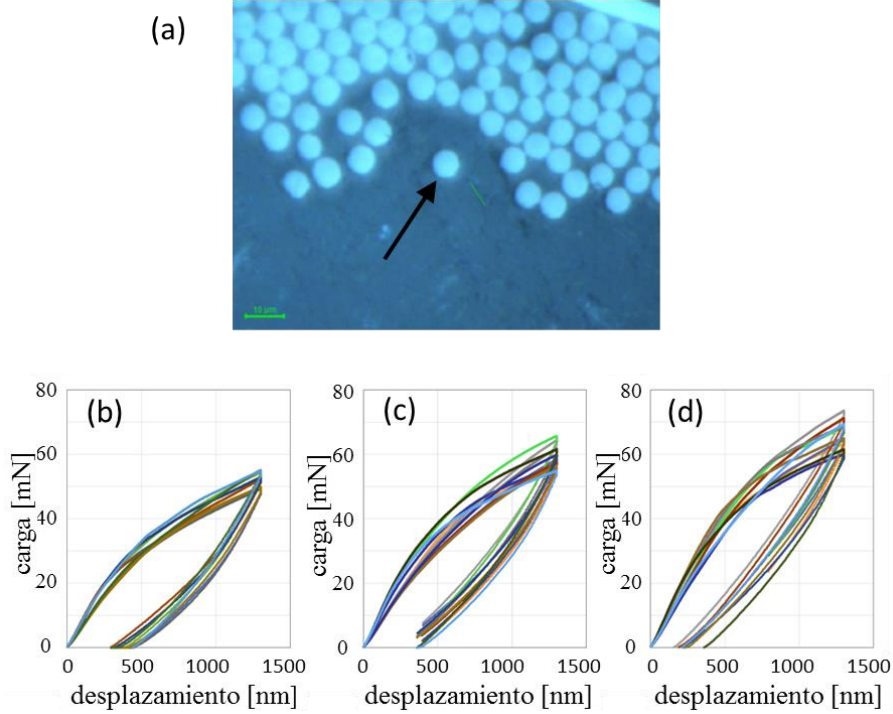
La tensión de cizalla  $\tau$  transferida a la intercara según el modelo de retardo de cizalla (“shear-lag”) viene dada por <sup>183</sup>:

$$\tau = \frac{S_0 P}{2\pi^2 r_f^3 E_f} \quad (5.1)$$

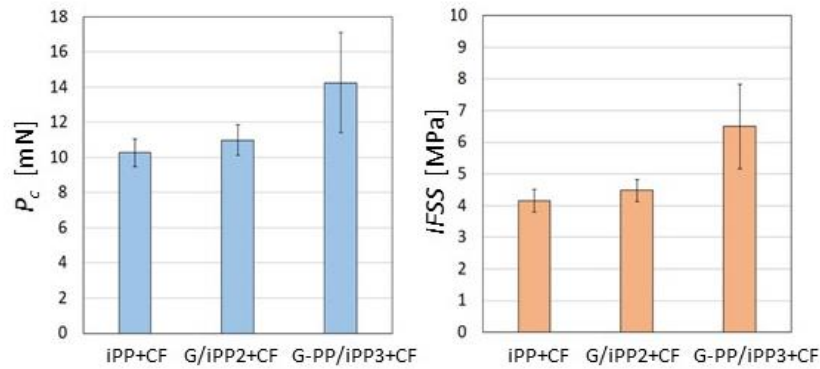
donde  $P$  es la carga perpendicular aplicada sobre la fibra aislada,  $S_0$  es la pendiente de la región elástica de la curva de carga frente a desplazamiento,  $r_f$  es el radio de la CF ( $\approx 3.5 \mu\text{m}$ ) y  $E_f$  es el módulo elástico longitudinal de la fibra, que de acuerdo al suministrador es de 231 GPa. La carga crítica,  $P_c$ , se obtiene en el punto donde la región elástica inicial se empieza a apartar de la linealidad. La tensión de cizalla interfacial ( $IFSS$ ), se calcula a partir de la ecuación (5.1) introduciendo el valor obtenido para  $P_c$  [ $IFSS = \tau(P_c)$ ]. Los valores promedio de  $P_c$  y  $\tau$  se calcularon a partir de un mínimo de 10 medidas sobre fibras aisladas de tres laminados diferentes: iPP+CF, G/iPP2+CF y 2G-PP/iPP3+CF.

La figura 5.19a ilustra una microfotografía óptica de una de las fibras aisladas investigadas y las figuras 5.19b-d recogen una serie de curvas típicas carga-desplazamiento. Por su parte, la figura 5.20 representa los valores de  $P_c$  e  $IFSS$  para los tres materiales. Se puede observar que, en ambos casos, los valores aumentan ligeramente ( $\approx 10\%$ ) con la incorporación de grafeno a las láminas de iPP y este incremento es mucho más acusado para grafeno modificado con cadenas de PP. El primer resultado concuerda con los datos de nanoindentación en cuanto que también apuntan a una mejora de propiedades con la presencia del grafeno. Sin embargo, el caso del grafeno modificado es diferente. La nanoindentación da como resultado una disminución en las propiedades nanomecánicas, debido probablemente a las inferiores propiedades intrínsecas de las cadenas de bajo peso molecular que recubren la superficie del grafeno; mientras que los datos de la figura 5.20 muestran una cierta mejora para el grafeno modificado cuando el material está sometido a tensiones de cizalla. Ello podría

ser debido a interacciones de las cadenas cortas de PP, adosadas a la superficie de las nanopartículas de grafeno, con las cadenas de la matriz, que podrían dar lugar a mutuos entrecruzamientos físicos, aumentando así la resistencia frente a una tensión de cizalla.



**Figura 5.19** (a) Microfotografía óptica de una de las fibras aisladas investigadas. Curvas típicas carga-desplazamiento para: (b) iPP+CF, (c) G/iPP2+CF y (d) G-PP/iPP3+CF



**Figura 5.20** Carga crítica de descohesión,  $P_c$ , y tensión de cizalla interfacial,  $IFSS$ , para iPP+CF, G/iPP2+CF y G-PP/iPP3+CF

Los valores absolutos de  $IFSS$  para los materiales jerárquicos con matriz de iPP y fibras de carbono investigados son similares a los obtenidos muy recientemente para CF (4.5 – 5.5 MPa) en compuestos híbridos de PP con fibras de carbono y de vidrio<sup>184</sup>.

### 5.2.2 PEEK reforzado con grafeno y alternado con fibras de carbono

A lo largo del capítulo 4, se estudió una amplia gama de materiales con matriz polimérica de PEEK reforzada con grafeno mezclado previamente con una serie de compatibilizantes para facilitar su dispersión en la matriz (ver tabla 2.2). Entre todos ellos, se seleccionaron dos nanocompuestos, por su buena relación de propiedades mecánicas y eléctricas <sup>64</sup>, para preparar laminados con CF. Los nanocompuestos escogidos tienen diferentes concentraciones de refuerzo y distinto tipo de compatibilizante, a fin de explorar varias posibilidades: PEEK/GPEI(2%)+CF y PEEK/GsPEEK(3%)+CF. Además, para poder establecer una referencia, se preparó un laminado sin grafeno, PEEK+CF.

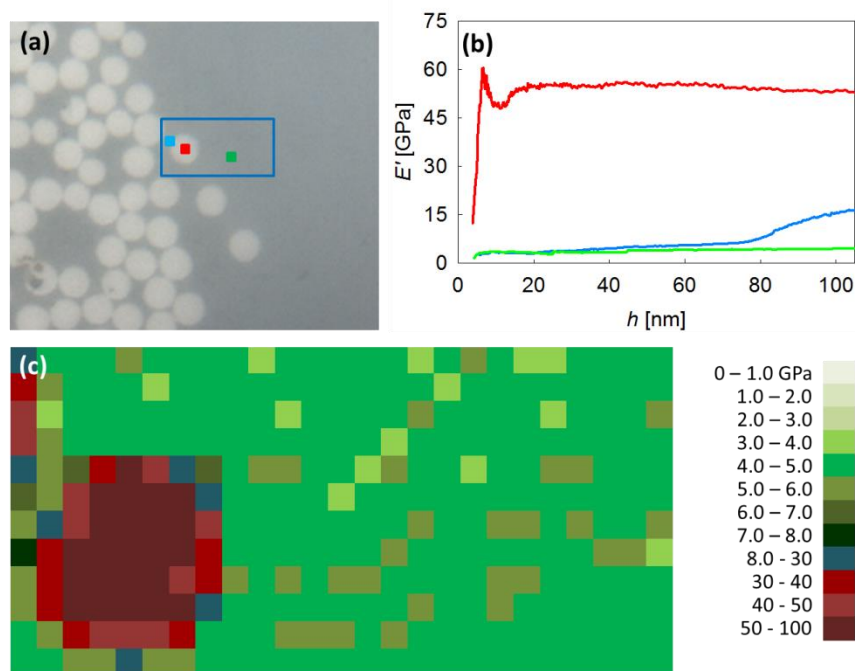
Los laminados estaban compuestos por 10 capas de polímero y 9 de tejido de CF, resultando en un espesor total de aproximadamente 2 mm. Debido a la buena consolidación del laminado, no se pudo separar de forma individual láminas de polímero susceptibles de ser medidas por rayos X. Por esta razón, los posibles cambios en la nanoestructura del PEEK no se han estudiado de forma directa a partir de un análisis WAXD.

#### 5.2.2.1 Mapas en las proximidades de una fibra de carbono. Distribución de módulos y estudio de las interfases

Los estudios de nanoindentación sobre los laminados de PP y CF sugieren que las propiedades mecánicas de la matriz varían en un radio de varias micras alrededor de las fibras de carbono, respecto a las que se encuentran en regiones alejadas de las fibras. En el estudio de los laminados de PEEK, se decidió realizar mapas de mayores dimensiones a fin de determinar el alcance de estos cambios. El número de indentaciones que se puede realizar en un solo mapa, debido a limitaciones de cálculo del sistema, no puede ser superior a 650. Por tanto, con objeto de incrementar el tamaño de las regiones estudiadas, fue necesario aumentar el paso entre huellas (hasta 1  $\mu\text{m}$ ), lo que conllevó la pérdida de cierta resolución espacial. Por otro lado, se decidió realizar indentaciones más profundas ( $h = 100 \text{ nm}$ ), aprovechando la mayor distancia entre huellas, para reducir el error asociado a la rugosidad de la superficie.

La figura 5.21a muestra la imagen óptica de la superficie del laminado PEEK+CF, donde la zona elegida para el mapeado de propiedades mecánicas se ha señalado con un cuadrado azul. Al igual que ocurriera en el estudio llevado a cabo para los laminados de

iPP, existen tres tipos de comportamiento de  $E'$  (y  $H$ ) frente a  $h$ , con sus valores característicos (la figura 5.21b ilustra un ejemplo de cada uno de ellos): i) las indentaciones realizadas en la CF (tonos rojos) tienen valores del módulo superiores a los 30 GPa. Los valores más altos y más estables frente a  $h$  se pueden encontrar en las zonas centrales de la fibra. ii) Las indentaciones en la matriz de PEEK (verdes) están asociadas a valores entre 3 y 8 GPa, y su comportamiento con  $h$  es constante. Nótese que  $E'$  se desplaza a valores superiores respecto al iPP. iii) Existe un determinado número de indentaciones que han sido representadas en azul que corresponden a experimentos iniciados en el polímero y que han tocado la CF en algún punto de su recorrido. En este caso,  $E'$  cubre el intervalo entre  $\approx 10$  y 30 GPa.

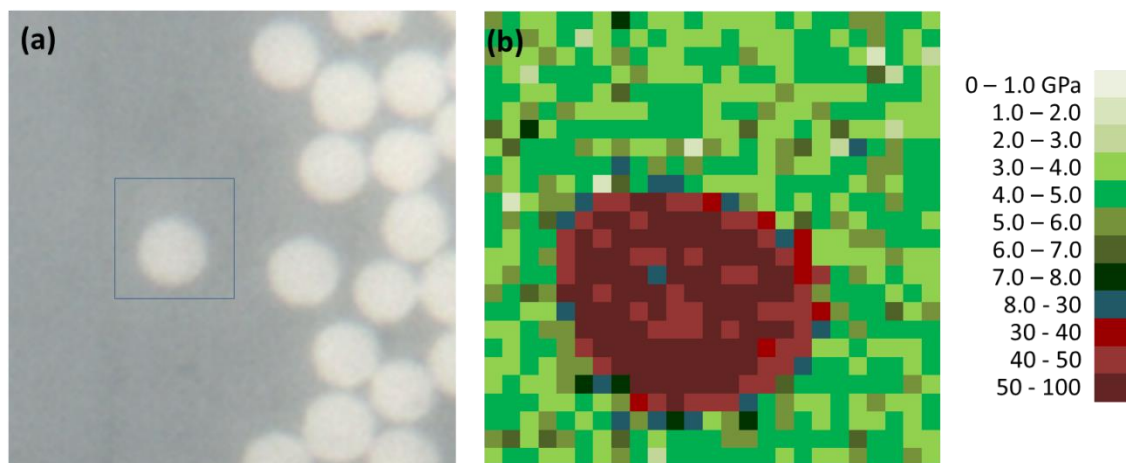


**Figura 5.21** (a) Imagen óptica de la región estudiada de PEEK+CF. Con un cuadrado azul se ha delimitado la zona donde se realiza el mapa de propiedades mecánicas. (b) Representación de  $E'$  en función de  $h$  para tres indentaciones del mapa en a. (c) Valores de  $E'$  ( $h = 100$  nm), utilizando 25x12 indentaciones separadas por 1.0  $\mu\text{m}$ . El código de colores utilizado se sitúa a la derecha de la imagen.

A simple vista, el mapa de la figura 5.21c muestra poca dispersión de los datos asociados a la matriz de PEEK (color verde). Por otra parte, no puede apreciarse claramente una región de valores de  $E'$  alrededor de la fibra que se diferencien de los de la matriz y puedan asociarse a una interfase. Con objeto de descartar que las condiciones experimentales (tamaño de la huella y espaciado) limiten la detección de la



interfase, se realizó un experimento usando  $h = 50$  nm y una separación entre huellas de  $0.5\ \mu\text{m}$ . La figura 5.22 muestra estos resultados y pone de manifiesto que, al reducir a la mitad el tamaño de la huella y la distancia entre indentaciones, aumenta la dispersión de datos en la matriz y sigue sin observarse con claridad una interfase entre la fibra y la matriz. Por tanto, los experimentos sucesivos se llevaron a cabo con las condiciones experimentales del mapa de la figura 5.21.

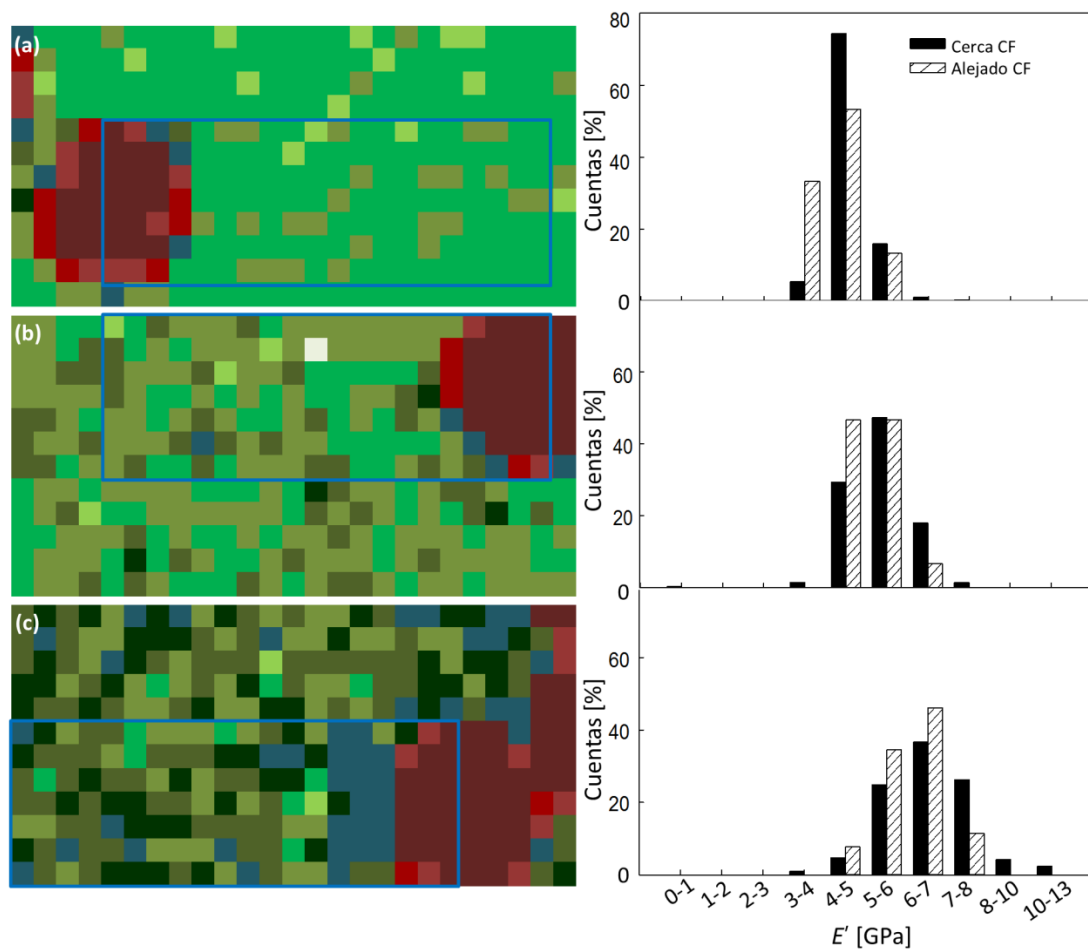


**Figura 5.22 (a)** Imagen óptica de la región estudiada en la muestra PEEK+CF. Con un cuadrado azul se ha señalado el área donde se ha realizado el mapa. **(b)** Mapa de valores de  $E'$  ( $h = 100$  nm) de  $25 \times 25$  indentaciones separadas por  $0.5\ \mu\text{m}$ . El código de colores utilizado se sitúa a la derecha de la imagen, y es el mismo que el empleado en el mapa de la figura 5.21.

La figura 5.23 muestra los mapas de  $E'$  obtenidos en una región que contiene una CF del frente de fibras para los tres laminados estudiados. El recuento de los datos se ha efectuado seleccionando áreas equivalentes para todos los laminados (señaladas con un recuadro azul). Las distribuciones resultantes aparecen representadas con barras negras al lado de cada mapa, y las barras rayadas corresponden a los resultados obtenidos a partir de medidas en puntos alejados de cualquier CF. Se puede observar que, para el PEEK+CF, la distribución de valores de  $E'$  es muy similar cerca y lejos de la CF, y tan sólo hay una ligera indicación de la presencia de una interfase en la pequeña barra correspondiente al intervalo de  $6 - 7$  GPa.

En cuanto a los laminados con grafeno, los mapas de  $E'$  muestran, a primera vista, tonalidades verdes cada vez más oscuras (relacionadas con valores más altos) a medida que aumenta la concentración de carga. Cabe destacar que las propiedades mecánicas de la matriz reforzada no presentan una dependencia espacial relevante. El análisis de las

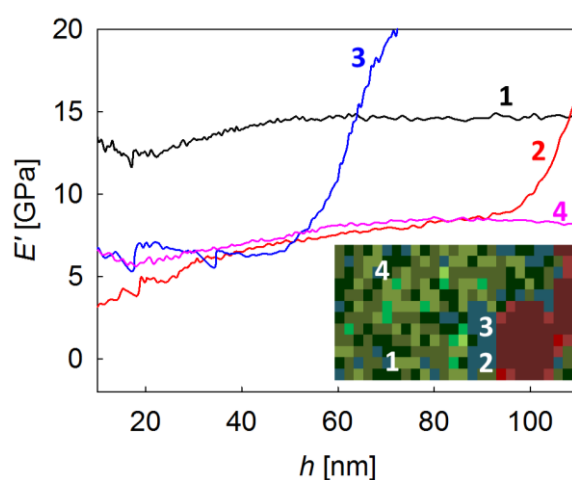
distribuciones señala, en primer lugar, que la anchura de las mismas aumenta con el contenido de grafeno, al igual que ocurriría para los laminados de iPP. Esto parece ser una consecuencia directa de la presencia de grafeno, cuya distribución puede intuirse a partir del mapa mecánico: los puntos de  $E'$  más elevado corresponden a localizaciones ricas en grafeno, mientras que aquéllos con  $E'$  más bajo están asociados a zonas pobres en nanorrefuerzo. En segundo lugar, puede también apreciarse que el grafeno desplaza toda la distribución de  $E'$  hacia valores más altos, respecto al laminado sin grafeno, tanto mayor cuanto mayor es el contenido de grafeno. Estos resultados están en concordancia con el estudio realizado en el capítulo 4, que mostraba valores de  $E'$  a escala micrométrica significativamente mayores para PEEK/GsPEEK(3%) que para PEEK/GPEI(2%).



**Figura 5.23** A la izquierda, mapas de propiedades mecánicas usando la misma escala que la figura 5.21. Derecha, distribuciones de  $E'$  para las regiones comprendidas dentro de los cuadrados azules (barras negras) y para datos recogidos en la matriz alejados de cualquier fibra de carbono (barras rayadas) en las muestras de: PEEK+CF (a), PEEK/GPEI(2%)+CF (b), PEEK/GsPEEK(3%)+CF (c).

Es necesario aclarar que el color de los datos azules en el mapa del laminado PEEK/GsPEEK(3%)+CF simplemente denota el rango de  $E'$ . Sin embargo, existen dos tipos de comportamiento de  $E'$  con  $h$ , que, a modo de ejemplo, se ilustran en la figura 5.24. Puede observarse que las indentaciones 1 y 4, alejadas de la interfaz con la fibra, presentan valores del módulo constantes con la penetración, mientras que las indentaciones 2 y 3 muestran un punto de inflexión asociado al contacto del indentador con la CF. Por tanto, los valores del primer tipo, considerados genuinos de las propiedades de la matriz reforzada, han sido tenidos en cuenta para la distribución de  $E'$ . Una vez hecha esta aclaración, cabe señalar que la única diferencia importante entre las distribuciones cerca y lejos de CF para los laminados con grafeno, es la aparición de una serie de datos con valores en el intervalo  $E' = 8 - 13$  GPa. Aunque suponen un porcentaje pequeño sobre el número de datos global, su presencia sugiere que las zonas anejas a las fibras poseen una concentración de grafeno superior a aquéllas alejadas de las mismas, y refuerzan la idea, sugerida para los laminados de iPP, de que las fibras actúan de filtro frente al grafeno.

Por último, hay que señalar que los mapas de propiedades mecánicas de los laminados con grafeno (figura 5.23b y c) no muestran ningún cambio apreciable de propiedad mecánica en función de la distancia a la fibra, como ya se ha comentado brevemente con anterioridad. Esto indica que la región de transición se extiende hasta al menos  $20\text{ }\mu\text{m}$  desde las fibras hacia el interior de la lámina polimérica. Esta región se caracteriza por presentar un aumento de las propiedades mecánicas respecto a la matriz, probablemente asociado a la acumulación de grafeno.



**Figura 5.24** Representación de los valores de  $E'$  en función de la penetración para cuatro indentaciones “azules” localizadas en el mapa del laminado PEEK/GsPEEK(3%)+CF.

## 5.3 Conclusiones

En este capítulo, se ha explorado el potencial de la indentación instrumentada para resolver espacialmente las propiedades mecánicas locales de materiales jerárquicos de diversa naturaleza. Se ha podido constatar que, para las superficies poliméricas investigadas, los valores de  $E'$  y  $H$  son reproducibles a partir de una profundidad de huella de aproximadamente 20 – 30 nm, independientemente de las condiciones de preparación de las superficies (siempre procurando minimizar la rugosidad). Esto ha permitido resolver espacialmente las propiedades mecánicas a nivel de las centenas de nanómetro. Por debajo de este límite, los valores de las propiedades mecánicas se ven afectados por factores tales como la dificultad en la calibración de la punta, posibles efectos de interacción polímero-punta, transición del modo de deformación de un indentador esférico a uno piramidal, o incluso errores instrumentales inherentes al método de medida CSM<sup>12,185</sup>.

En el caso de los materiales jerárquicos autoensamblados, se ha utilizado la nanoindentación para abordar la discusión, desde una nueva perspectiva y ofreciendo una visión más completa, sobre la disposición de los apilamientos de laminillas en esferulitas bandeadas poliméricas. Este tema ha sido objeto de una antigua controversia que se ha visto avivada recientemente. Así, se han podido resolver las variaciones de  $E'$  y  $H$  a lo largo del radio de una esferulita bandeada de P3HB-co-3HV, encontrándose una secuencia periódica que concuerda con la periodicidad entre las bandas. El estudio comparativo de una misma región por nanoindentación, MO y AFM, sugiere que los valles encontrados en la morfología presentan propiedades mecánicas más elevadas y están compuestos por laminillas paralelas a la superficie. Por su parte, las crestas son más lábiles y están constituidas por laminillas dispuestas de canto con relación al sustrato. Además, es importante resaltar que los cambios encontrados en  $E'$  y  $H$  se producen de manera gradual, por lo que el estudio está en concordancia con el modelo general de rotación continua de laminillas a lo largo del radio esferulítico.

En cuanto a los materiales multilaminares de tejido de fibras de carbono y matriz termoplástica reforzada con grafeno, las medidas de nanoindentación arrojan luz sobre las propiedades mecánicas en lugares específicos del laminado, incluyendo el interior de las fibras impregnadas de polímero, el frente de fibras en la frontera con la lámina de polímero, y lejos de cualquier fibra. El recuento de valores de  $E'$  muestra distribuciones

estadísticamente significativas y características de cada localización, que también dependen de la cantidad y tipo de grafeno. Los resultados para el caso del laminado sin grafeno revelan la aparición de una pequeña contribución (que se observa más claramente en el caso de iPP que en PEEK), que podría estar asociada a la presencia de una interfase alrededor de la CF. La incorporación de grafeno produce un corrimiento de toda la distribución de  $E'$  hacia valores mayores, además de un ensanchamiento. Por otra parte, la “cola” asociada a una posible interfase se hace más prominente y esto se ha explicado como consecuencia de la acumulación de grafeno en la frontera entre el tejido de CF y la lámina polimérica, por un efecto de filtro de las fibras con respecto a la nanocarga. Finalmente, los estudios de nanoindentación muestran que la modificación de grafeno con cadenas cortas de PP limita la efectividad del refuerzo, reduciendo sus propiedades mecánicas tanto lejos como en las proximidades de las fibras de carbono. Por el contrario, en experimentos en los que el material está sometido a tensiones de cizalla, los datos de *IFSS* indican una mejora que podría ser debido a la interacción de las cadenas cortas de PP con las cadenas de la matriz, dando lugar a mutuos entrecruzamientos físicos.

## 6. Nanocompuestos elastoméricos de SEBS y grafeno. Correlación entre la estructura y las propiedades mecánicas a distintas escalas

---

El SEBS pertenece a la familia de elastómeros termoplásticos, cuyo atractivo reside en presentar las propiedades características de un elastómero (elevada elongación antes de la fractura), al tiempo que puede procesarse como un material termoplástico. Dentro de los elastómeros termoplásticos, el SEBS destaca por presentar un balance muy atractivo de propiedades elásticas con una adecuada procesabilidad <sup>186</sup>. Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, se trata de un copolímero en bloque que experimenta una segregación entre las fases rígida, el PS, y viscosa, butileno y etileno. Los bloques de PS se acomodan en forma de esferas, cilindros, láminas, etc., rodeados de la fase etilénica <sup>187,188</sup>. Las propiedades físicas y químicas de estos copolímeros en bloque pueden modularse variando el contenido en cada una de las especies o la longitud de cadena de cada uno de los componentes <sup>22,189,190</sup>. Otra característica interesante de estos compuestos es que, con una combinación adecuada de sus bloques, se les puede conferir un carácter anfifílico, es decir que posean una combinación de propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. De hecho, el SEBS puede llegar a presentar anfifilicidad mediante modificaciones químicas de tipo injerto <sup>191</sup>.

Durante los capítulos anteriores se han explorado diferentes formas de mejorar las propiedades de matrices poliméricas, esencialmente mecánicas y eléctricas, mediante el refuerzo con grafeno y fibras de carbono. Las estrategias que se pueden adoptar para introducir estas cargas en un polímero son muy variadas <sup>22,27,192-194</sup>, pero en todos los casos el objetivo es obtener una funcionalización efectiva de la superficie del grafeno que mejore su dispersión y su interfase con la matriz. La modificación covalente de la superficie del grafeno con cadenas de bajo peso molecular <sup>195-198</sup> se ha estudiado ampliamente para matrices termoplásticas <sup>37,194</sup>, pero este conocimiento es mucho más limitado para elastómeros termoplásticos, como es el caso del SEBS <sup>186</sup>.

La incorporación de grafeno a SEBS supone un reto de gran interés tecnológico por sus potenciales aplicaciones como componentes electrónicos flexibles <sup>199</sup>, actuadores

elásticos<sup>200,201</sup>, sensores de movimiento corporal<sup>202,203</sup> o incluso en la monitorización del deterioro estructural en materiales<sup>204</sup>. Todo ello, y tal y como ya se ha resaltado en varias ocasiones en capítulos anteriores, sólo es posible a través de una buena dispersión del refuerzo y una interacción adecuada con la matriz. El óxido de grafeno se ha utilizado de forma frecuente para reforzar la matriz del SEBS u otros copolímeros en bloque a través de diferentes rutas, como por ejemplo, por sonicación<sup>205</sup>, reducción térmica<sup>186,206</sup> o con el uso de química “click”<sup>207</sup>. Sin embargo, de forma general, estas rutas suponen un proceso complejo y difícil de controlar<sup>208</sup>. Muy recientemente, se ha propuesto el uso de ácido tánico para modificar un refuerzo de óxido de grafeno, que posteriormente se ha incorporado a una matriz de SEBS<sup>208</sup>. Este proceso es mucho más económico y asequible que los anteriormente planteados en la bibliografía con óxido de grafeno, pero presenta la gran desventaja de que las propiedades eléctricas alcanzadas ciertamente no presentan los valores necesarios para sus aplicaciones prácticas.

Los materiales que se han investigado en esta tesis doctoral incorporan pequeñas cantidades de grafeno con cadenas poliméricas de bajo peso molecular, de PE o de PS, ancladas a su superficie (ver esquema de la figura 2.13). Esta estrategia está concebida para dispersar adecuadamente el grafeno en la matriz polimérica, en base a la interacción selectiva de las cadenas cortas del grafeno con el bloque de SEBS de la misma naturaleza<sup>65</sup>. Es de esperar que la nanoestructura inicial del copolímero, formada por dominios de cilindros de estireno inmersos en una matriz etilénica, se modifique dependiendo del tipo de grafeno incorporado (GPE o GPS), y que esto repercuta en las propiedades físicas. De hecho, estudios llevados a cabo por el grupo del ICTP-CSIC, muestran que los nanocompuestos con GPE presentan un límite de percolación relativamente bajo y valores de conductividades como nunca se habían encontrado en la literatura referente al SEBS con grafeno: del orden de 100 S/m para un contenido en refuerzo superior al 1% vol<sup>65</sup>. Los resultados apuntan a que la interacción de GPE con la matriz de PE conectando cilindros de PS presenta mejores propiedades eléctricas que aquellos compuestos en los que el GPS se sitúa preferentemente cerca de los cilindros de PS. Además, el carácter elástico del SEBS ha podido mantenerse hasta contenidos de grafeno por encima del 2% vol, siendo la elongación a rotura ligeramente menor en los compuestos con mayores contenidos en GPS. Por otro lado, la incorporación de GPS al polímero supuso la obtención de nanocompuestos con propiedades electromecánicas superiores a las de GPE. La modificación con PS ha permitido mantener la estabilidad

de la señal eléctrica bajo una deformación mecánica después de varios ciclos, mientras que en los compuestos con GPE se reducía después de 3 o 4 ciclos. Todas estas diferencias podrían estar debidas a los cambios que introduce el grafeno en la matriz polimérica cuando muestra una afinidad preferente por el PS, la fase rígida, o el PE, la fase por encima de la temperatura de transición vítrea.

En este capítulo se quieren investigar los cambios estructurales provocados por la incorporación de grafeno en la matriz de SEBS, y su repercusión en las propiedades físicas. Unos de los aspectos importantes es esclarecer el papel que juega la naturaleza de las cadenas ancladas a la superficie del grafeno. El objetivo no es sólo correlacionar la nanoestructura de los diversos nanocompuestos con las propiedades mecánicas a la nano y a la microescala, sino también con los resultados sobre las propiedades electromecánicas y de conductividad eléctrica conocidos previamente.

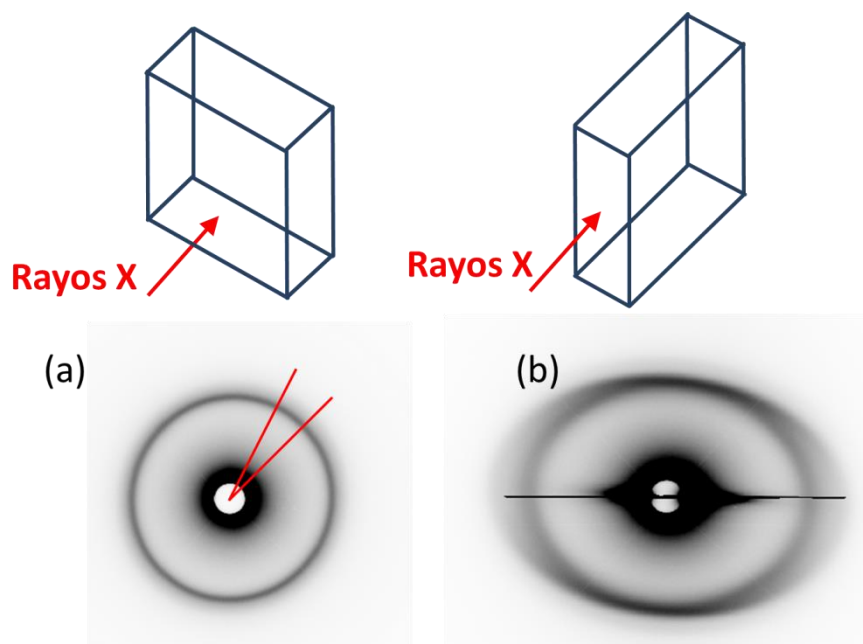
## 6.1 Nanoestructura de SEBS

En esta sección, se presentan los resultados del estudio de la nanoestructura y la morfología de los dominios de SEBS mediante TEM y SAXS. Hay que tener en cuenta que la técnica de TEM ofrece información a nivel local que, para el caso que nos concierne, alcanza una resolución de unos pocos nanómetros. Como ejemplo, la figura 2.12 del capítulo 2 muestra la segregación de cilindros de PS en la matriz etilénica. Por otra parte, la técnica de SAXS arroja valores promedio de ciertos parámetros que describen la nanoestructura del volumen irradiado. Para las condiciones empleadas en este capítulo, este volumen es  $> 3 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$  (la sección eficaz del haz oscila entre  $\approx 200 \times 250 \text{ }\mu\text{m}^2$  y  $135 \times 1200 \text{ }\mu\text{m}^2$ ; el espesor de las películas es de  $\approx 500 \text{ }\mu\text{m}$ ). También hay que recordar que los estudios de AFM (tanto la toma de imágenes, como los de nanoindentación que se presentan en el apartado 6.3), se han llevado a cabo sobre películas delgadas preparadas *ad hoc*.

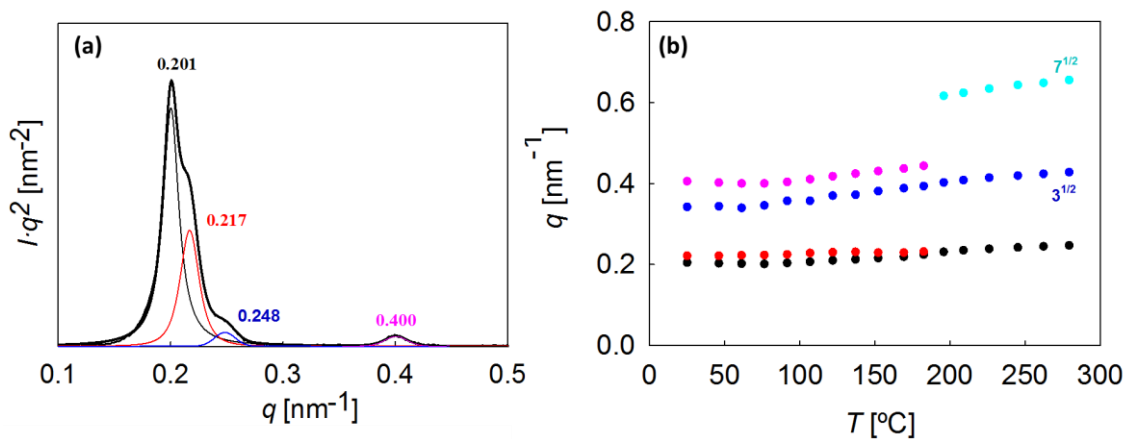
La figura 6.1 muestra los diagramas de difracción SAXS 2D obtenidos para SEBS, con el haz incidente perpendicular (a) y paralelo (b) al plano de la película, como se indica en la parte superior de la figura. Se puede observar que la distribución de intensidad de los máximos de difracción no es concéntrica, y esto es mucho más acusado en el caso paralelo. Este aspecto se discutirá más adelante. Para el diagrama en



la disposición perpendicular, se ha llevado a cabo una integración de la intensidad en un pequeño sector angular, tal y como muestra la figura 6.1a. El perfil de intensidad resultante, en función del vector de onda  $q$ , se recoge en la figura 6.2a y muestra cuatro máximos a valores de  $q$  de 0.201, 0.217, 0.248 y 0.400 nm<sup>-1</sup>. Estos máximos de difracción aparecen como consecuencia del empaquetamiento de los cilindros de estireno en la matriz etilénica, que puede describirse por una celdilla cristalográfica oblicua plana, con dimensiones  $a = 32.7$  nm,  $b = 30.3$  nm y  $\gamma = 73^\circ$ . La figura 6.2b muestra la variación de la posición de estos máximos de intensidad en función de la temperatura, y señala que a  $T \approx 180$  °C, se produce una transformación a otra celdilla con distinta simetría. A partir de esa temperatura, la posición relativa de los picos es de  $1: \sqrt{3}: \sqrt{7}$ , y esto sugiere una simetría hexagonal plana<sup>209</sup>. Hay que remarcar que se realizaron diagramas SAXS 2D a temperatura ambiente en distintos puntos de la película de SEBS, y los resultados pusieron de manifiesto el carácter local de la celdilla unidad. De hecho, se pudo observar que el ángulo  $\gamma$  puede tomar todo un rango de valores que van desde  $60^\circ$  (celdilla hexagonal) hasta  $76^\circ$ .

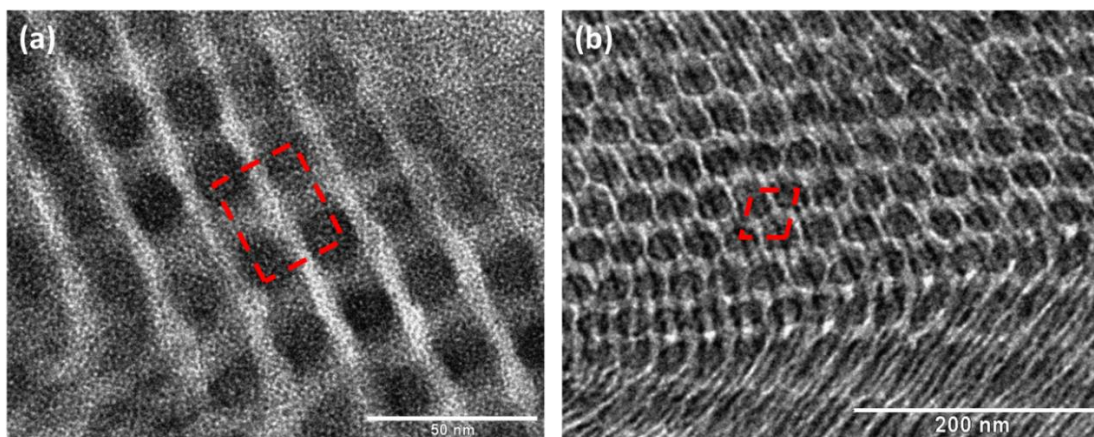


**Figura 6.1** Diagrama SAXS 2D para una película de SEBS colocada: (a) perpendicularmente y (b) de forma paralela al haz incidente.



**Figura 6.2** (a) Perfil de intensidad, corregido por Lorentz, en función del vector de onda, y desconvolución en máximos de difracción, para SEBS en disposición perpendicular. (b) Variación de la posición de los máximos de intensidad en función de la temperatura.

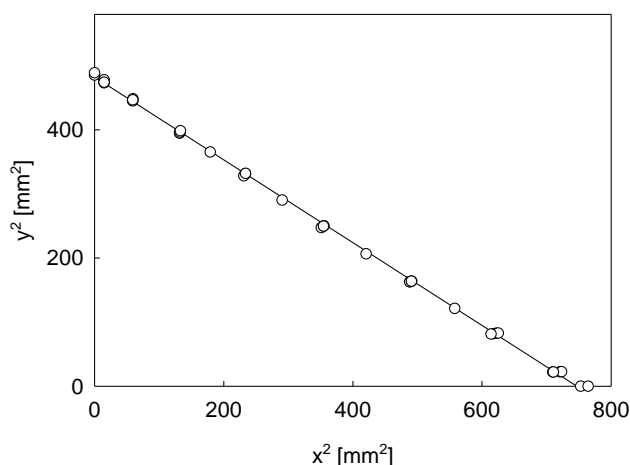
La figura 6.3 muestra dos imágenes TEM en las que se ilustra el empaquetamiento de los cilindros de PS en distintas regiones de la película de SEBS. En la imagen de la izquierda puede apreciarse una disposición que queda descrita por una celdilla oblicua plana, mientras que en la de la derecha, el empaquetamiento es hexagonal. La celdilla unidad dibujada en la figura 6.3a, se ajusta a:  $a \approx 28$  nm,  $b \approx 21$  nm y  $\gamma \approx 80^\circ$ , lo que concuerda perfectamente con los valores encontrados mediante SAXS. En estas figuras, puede intuirse que el empaquetamiento de acuerdo con una celdilla oblicua surge de la deformación local de la disposición hexagonal.



**Figura 6.3** Imagen TEM de dos regiones diferentes de una muestra de SEBS a temperatura ambiente. En rojo, se han señalado las celdillas cristalográficas planas: (a) oblicua y (b) hexagonal.

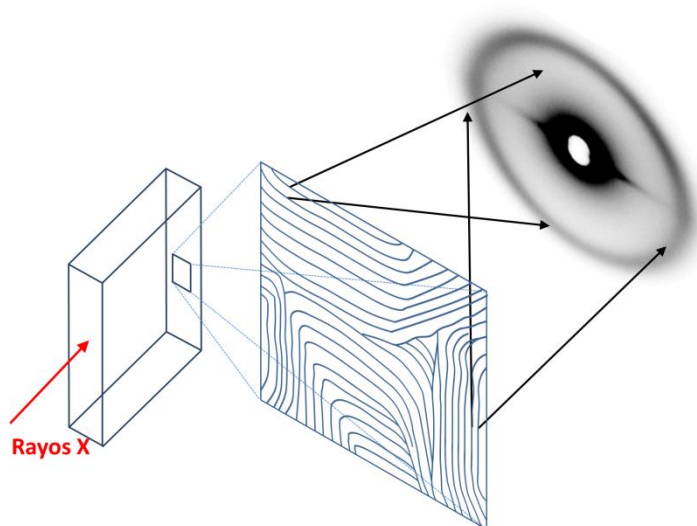
El análisis de los diagramas SAXS 2D en la disposición perpendicular (figura 6.1b) nos ofrece información adicional del empaquetamiento de cilindros. Por un parte, la forma de la distribución de intensidad parece seguir una elipse, y esto puede comprobarse representando el cuadrado de la posición  $y$ , frente al cuadrado de  $x$ , para cada punto de la distribución.

La figura 6.4 muestra que, efectivamente, existe una dependencia lineal entre  $x^2$  e  $y^2$ , y confirma la forma elíptica de estos diagramas <sup>210</sup>. Cabe destacar que el eje menor de la elipse aparece en la dirección vertical, a un vector de onda del orden de los encontrados cuando el haz incidente es perpendicular a la película. Por el contrario, el eje mayor que aparece en la dirección horizontal está asociado con distancias entre cilindros significativamente menores. Estos resultados se han utilizado para dibujar el esquema de la figura 6.5, donde puede observarse un empaquetamiento de cilindros más denso a través del espesor de la película, lo que se traduce en un valor de  $q$  mayor. Por otra parte, las mayores distancias entre cilindros tienen lugar en los planos basales de la película, y están asociadas a los valores de  $q$  más pequeños. El resto de la intensidad difractada a lo largo de la elipse corresponde al empaquetamiento de cilindros con el eje rotado respecto a estas dos direcciones principales.



**Figura 6.4** Representación de  $x^2$  vs.  $y^2$  del diagrama de SAXS 2D de una muestra de SEBS en paralelo y a temperatura ambiente.

Los diagramas elípticos de SAXS han sido descritos con anterioridad en materiales termoplásticos elastoméricos incluyendo copolímeros en bloque <sup>210-213</sup>. Estos estudios atribuyen la aparición de los diagramas elípticos a la deformación afín que surge durante la aplicación de una tensión en una dirección preferencial <sup>210-214</sup>. La deformación afín se produce como consecuencia de tensiones tangenciales que dan lugar a la rotación de los dominios estructurales, y que pueden llegar a inducir cambios locales en el espaciado de la celdilla. En un sistema parecido al SEBS y mediante SAXS, se ha identificado una deformación afín en muestras de gel de esferas de poliestireno en una matriz de polibutileno sometidas a una gran velocidad de elongación <sup>215</sup>. En la presente investigación, la aparición de la deformación afín puede atribuirse a las tensiones que se originan durante la formación de las películas en la etapa de evaporación del disolvente.



**Figura 6.5 Ilustración esquemática de la generación de un diagrama elíptico de SAXS obtenido cuando la muestra se sitúa paralela al haz incidente. Las líneas azules del centro de la imagen representan los cilindros de estireno.**

## 6.2 Influencia de la cantidad y tipo de grafeno en la nanoestructura de SEBS

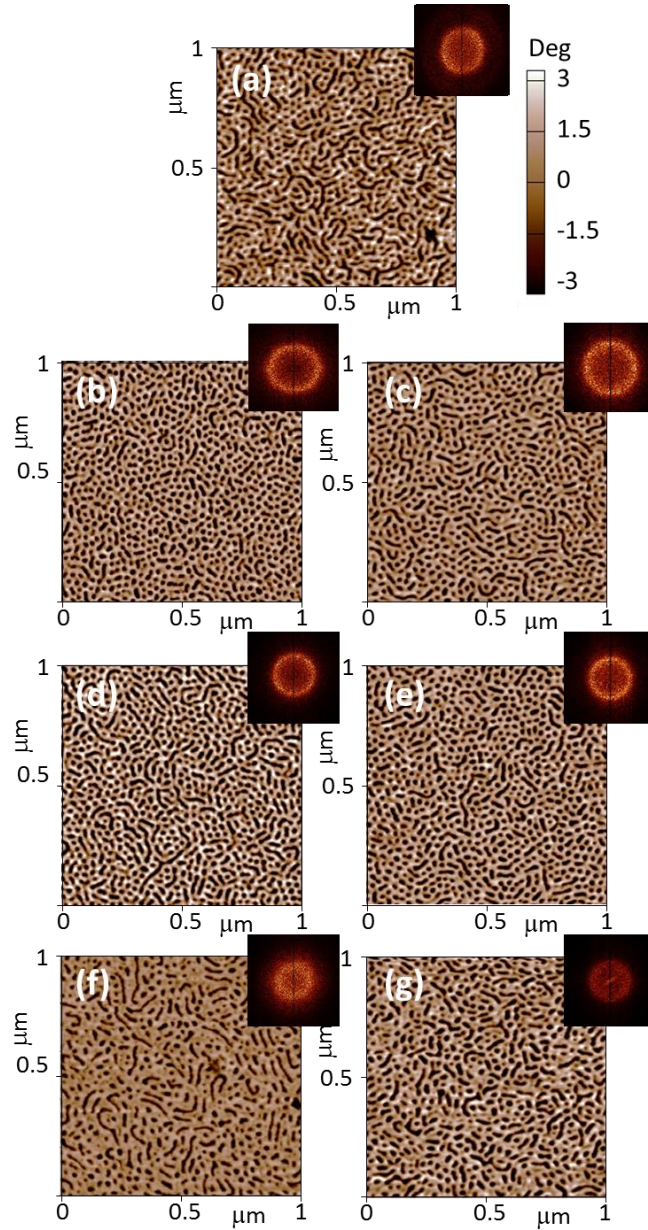
### 6.2.1 Estudio morfológico mediante AFM

En la tabla 6.1 se han incluido nuevamente, para mayor comodidad, los nanocompuestos de SEBS estudiados en esta tesis doctoral.

**Tabla 6.1. Denominación, tipo de refuerzo y contenido en grafeno (sin tener en cuenta las cadenas poliméricas ancladas a su superficie) para los nanocompuestos de SEBS.**

<b>Muestra</b>	<b>Refuerzo</b>	<b>Contenido en grafeno (% peso)</b>	<b>Contenido en grafeno (% vol.)</b>
<b>SEBS</b>	-	-	-
<b>03gpeSEBS</b>	GPE	0.8	0.3
<b>04gpeSEBS</b>	GPE	1.0	0.4
<b>1gpeSEBS</b>	GPE	1.6	0.7
<b>2gpeSEBS</b>	GPE	4.2	1.8
<b>05gpsSEBS</b>	GPS	1.1	0.5
<b>1gpsSEBS</b>	GPS	1.8	0.8
<b>2gpsSEBS</b>	GPS	3.5	1.5

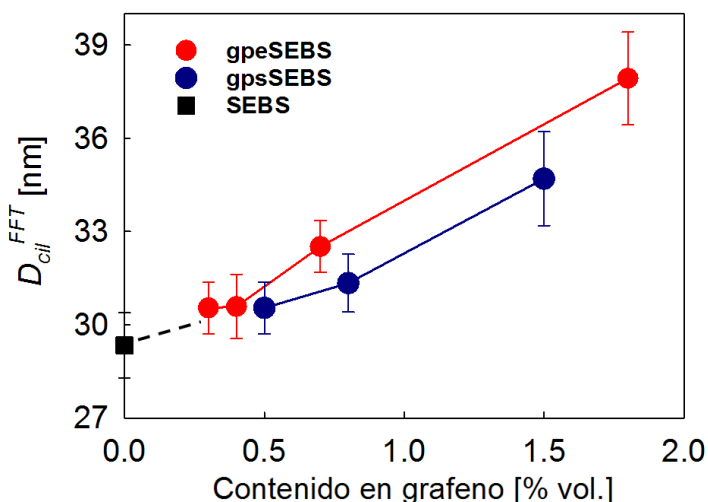
La figura 6.6 contiene, a modo de ejemplo, algunas de las imágenes de fase obtenidas utilizando el AFM MFP-3D Bio sobre SEBS y varios de sus nanocompuestos con grafeno. Puede observarse que existe poca correlación entre cilindros adyacentes, y su disposición presenta un marcado carácter isotrópico. Esta estructura difiere de la discutida en el apartado 6.1 en base a los resultados de SAXS y TEM, donde se encontró una correlación acusada entre cilindros (ver figura 6.3b) y una deformación afín que implica una interconexión de dominios morfológicos. Esto puede deberse al distinto método de preparación de las películas. Hay que recordar que fue necesaria la preparación de películas delgadas para AFM, obtenidas mediante disolución a muy baja concentración de SEBS. Las imágenes de la figura 6.6 sugieren que hay un aumento de la distancia a medida que se incrementa el contenido en grafeno, independientemente de la modificación de grafeno. Además, para las muestras con mayor contenido en grafeno (imágenes f y g), se puede apreciar una gran fluctuación en las distancias entre cilindros, pudiéndose encontrar regiones donde esta distancia se duplica respecto a otras. Sin embargo, los nanocompuestos con concentración de grafeno por debajo del 1% en volumen presentan una disposición muy regular (imágenes b-e).



**Figura 6.6** Imágenes de fase medidas por AFM para las muestras de: (a) SEBS, (b) 03gpsSEBS, (c) 05gpsSEBS, (d) 1gpsSEBS, (e) 1gpsSEBS, (f) 2gpsSEBS y (g) 2gpsSEBS, obtenidas con el AFM MFP-3D Bio. En la esquina superior derecha de cada imagen se incluye el espectro 2D-FFT correspondiente.

Las imágenes de fase de la figura 6.6 se han analizado utilizando la transformada rápida de Fourier (FFT), y su resultado aparece en la esquina superior derecha de cada imagen. El análisis por FFT muestra una distribución de distancias representada por anillos isotrópicos. El máximo de cada una de estas distribuciones, denominado  $D_{cil}^{FFT}$ , se ha representado en la figura 6.7 en función del contenido de grafeno. Las barras de error que aparecen en la figura corresponden al error estadístico de promediar el resultado de 4 imágenes tomadas en distintos puntos de la película. Tal y como ya se

intuía con la simple observación de las imágenes de fase, la distancia entre los cilindros de estireno aumenta progresivamente con el aumento en el contenido de grafeno, y esto parece ser más acusado para el caso del refuerzo tipo GPE. Los resultados muestran que el GPE separa los cilindros de estireno en mayor medida que lo hace el GPS, y esto sugiere que existe una interacción entre las cadenas cortas de PE ancladas a la superficie de grafeno y la fase etilénica de SEBS.

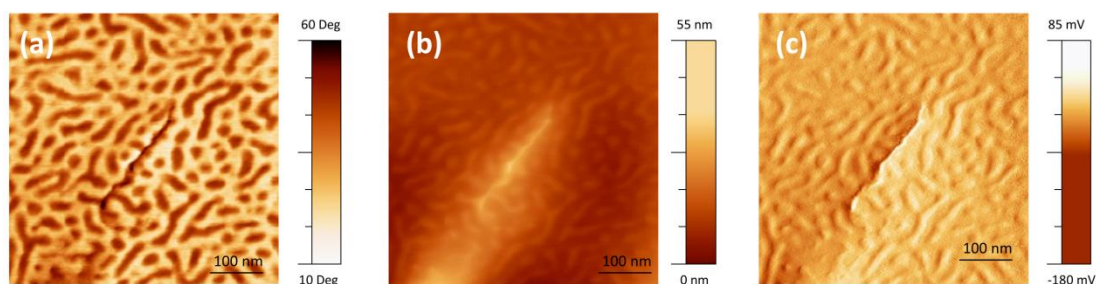


**Figura 6.7** Distancia entre cilindros, calculada a partir del análisis FFT de las imágenes de fase de AFM, en función del contenido en grafeno.

La figura 6.8 recoge las imágenes de alta resolución (de fase, altura y amplitud) obtenidas utilizando el AFM Multimode IIIa, sobre una región del nanocompuesto 2gpsSEBS. Las zonas oscuras de la figura 6.8a están asociadas a regiones más rígidas (cilindros de estireno) y las claras a componentes lábiles (bloques etilénicos). En el centro de la imagen aparece una línea oscura, prácticamente negra, asociada a una rigidez elevada, y que podría atribuirse a grafeno. En las imágenes de altura y amplitud, esta línea negra aparece como una protuberancia sobre la superficie de la muestra, y sus dimensiones (longitud  $\approx 200$  nm y anchura  $\approx 20$  nm) son compatibles con las observaciones de TEM, como se verá más adelante. Es interesante observar en la figura 6.8a que de la línea negra parecen emerger cilindros de PS, y esto podría reforzar la idea de que las cadenas cortas de PS ancladas a la superficie de grafeno interaccionan con los bloques estirénicos. Hay que señalar que este tipo de disposiciones (cilindros adheridos



a una línea de alta rigidez), no se ha encontrado en ninguna muestra con modificación tipo GPE.



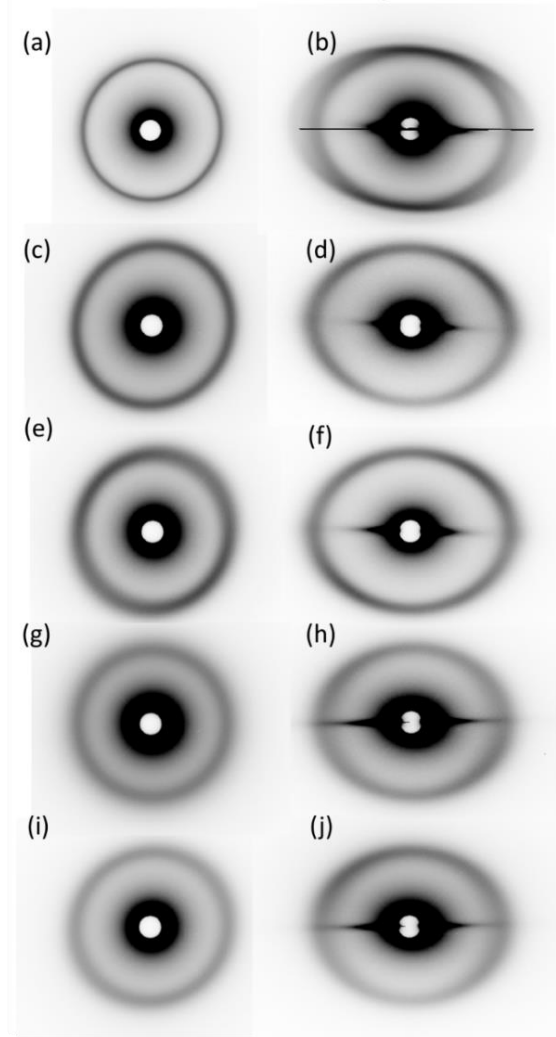
**Figura 6.8** Imágenes de: (a) fase, (b) altura y (c) amplitud, obtenidas con el AFM Multimode IIIa, sobre una región seleccionada de la muestra 2gpsSEBS.

### 6.2.2. Análisis estructural mediante SAXS y correlación con TEM y AFM

En la figura 6.9 se han representado los diagramas SAXS del SEBS y los nanocompuestos con mayores concentraciones de grafeno. Estos diagramas se han obtenido con la lámina del material en perpendicular (izquierda) y en paralelo (derecha) a la dirección del haz del sincrotrón, como señala el esquema de la parte superior de la figura 6.1. Los diagramas de los nanocompuestos presentan, al igual que se discutiera para SEBS, una distribución de intensidad que no es concéntrica, y esto es mucho más acusado para el caso paralelo. Se ha determinado la excentricidad,  $\zeta$ , de los diagramas correspondientes a todas las muestras de SEBS/grafeno, dispuestas de forma perpendicular y paralela al haz incidente, utilizando la ecuación 3.2, y sus valores están representados en la figura 6.10, en función del contenido en grafeno. Para las medidas en paralelo, se ha encontrado que la excentricidad se mantiene constante y a valores elevados ( $\approx 0.6$ ), independientemente del contenido en grafeno y del tipo de modificación. Para el caso perpendicular, sin embargo, la excentricidad es significativamente menor ( $\approx 0.3$ ). Las barras verticales de la figura 6.10 representan el rango de valores que adopta la excentricidad medida en cuatro localizaciones distintas de cada muestra. Por tanto, la extensión de estas barras es tanto mayor cuanto más amplio sea el intervalo de valores encontrados. Parece claro que, para el caso perpendicular, la excentricidad varía considerablemente de unos puntos a otros del plano de la película. Además, la dirección del eje mayor de la elipse varía y no toma ninguna orientación preferencial. Esto se puede explicar considerando la aparición de



tensiones locales, que afectarían en mayor medida a la fase más blanda, la etilénica, y que, debido a la interconexión de la morfología, modificaría de forma local la distancia entre cilindros. Es interesante observar que  $\xi$  se mantiene aproximadamente constante con el contenido en grafeno para el caso de GPS, mientras que muestra un descenso hasta valores cercanos a cero para el caso de GPE. Esta diferencia de comportamiento puede explicarse en base a las imágenes TEM de la figura 6.11.



**Figura 6.9** Diagramas SAXS en perpendicular (izquierda) y en paralelo (derecha) a la dirección del haz para las muestras de SEBS (a, b), 1gpeSEBS (c, d), 1gpsSEBS (e, f), 2gpeSEBS (g, h) y 2gpsSEBS (i, j).

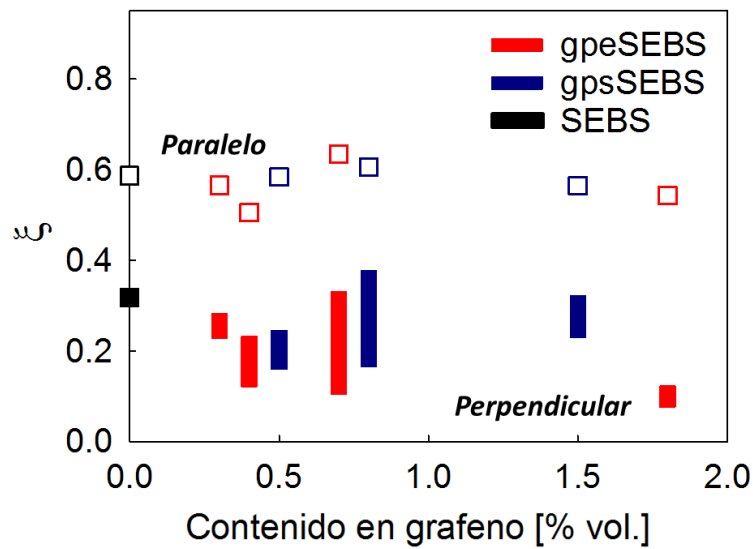


Figura 6.10 Excentricidad orbital de los diagramas de SAXS en 2D de todos los nanocompuestos en función del contenido volumétrico en grafeno. Para los experimentos donde la lámina se posiciona perpendicular al haz: SEBS ■, nanocompuestos gpeSEBS ■ y nanocompuestos gpsSEBS ■. Para los experimentos con una disposición paralela: SEBS □, nanocompuestos gpeSEBS □ y nanocompuestos gpsSEBS □.

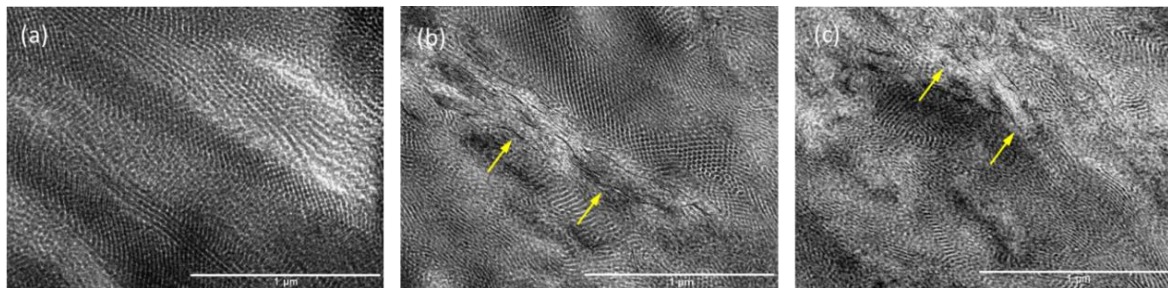
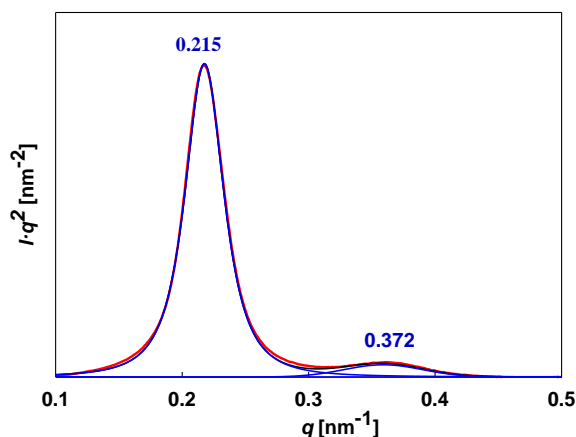


Figura 6.11 Imágenes TEM de: (a) SEBS, (b) 2gpsSEBS y (c) 2gpeSEBS. La barra de escala representa una longitud de 1  $\mu\text{m}$ . Las flechas amarillas señalan láminas de grafeno diferenciadas con claridad en la muestra.

La figura 6.11 incluye varias imágenes de TEM tomadas en muestras de SEBS y sus nanocompuestos con mayor concentración de grafeno, para ambos tipos de modificaciones. En las micrografías de los nanocompuestos (figuras 6.11b y c), pueden apreciarse laminillas de grafeno intercaladas en la morfología (señaladas con flechas amarillas). Para la muestra 2gpsSEBS (figura 6.11b), existen algunas regiones en las que el desarrollo de dominios morfológicos es parecido al de SEBS. En contraposición, la figura 6.11c (2gpeSEBS) muestra dominios cilíndricos relativamente poco

desarrollados y menos extensos que en los casos anteriores. La interacción de las cadenas de polietileno ancladas a la superficie del grafeno con la fase etilénica del copolímero podría explicar este comportamiento. Como ya se ha mencionado anteriormente, el empaquetamiento de cilindros está controlado por el medio que los interconecta (bloques etilénicos), muy susceptible a la deformación, ya que se encuentra en un estado viscoso, por encima de su temperatura de transición vítrea. Por tanto, las cadenas cortas de PE ancladas al grafeno podrían interaccionar con estos bloques, interfiriendo en el desarrollo del empaquetamiento de cilindros.

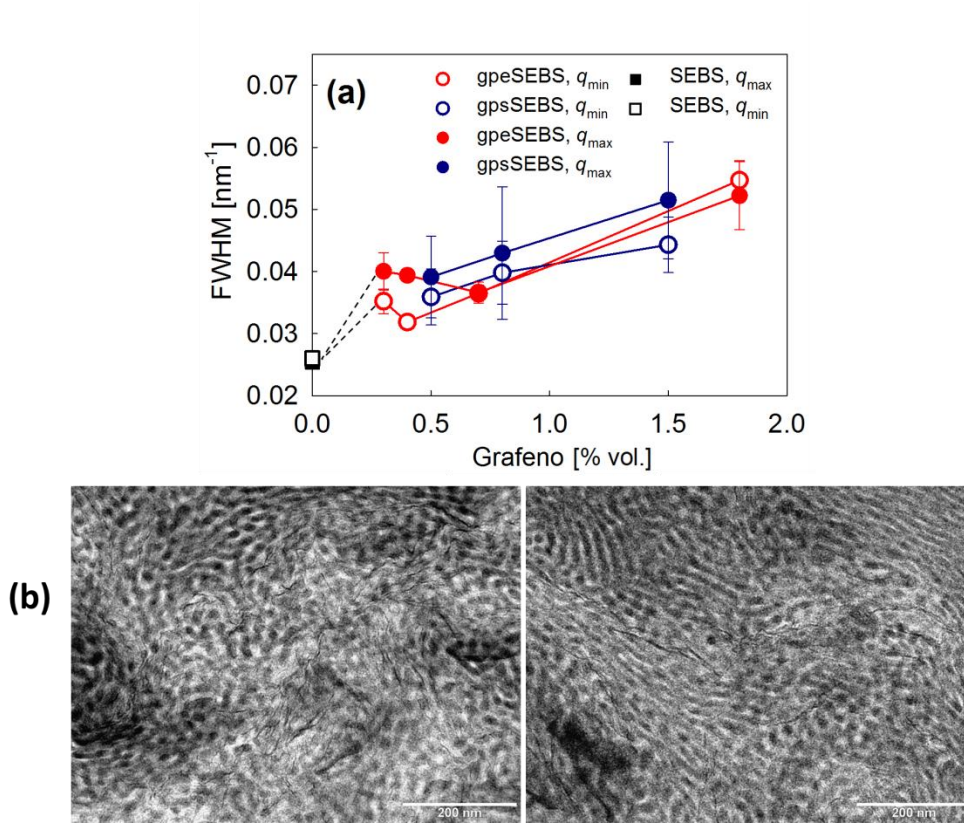
Los diagramas de difracción SAXS 2D de todos los materiales en la disposición perpendicular, se han analizado en profundidad. Dado que la distribución de intensidad difractada es excéntrica y se ajusta a una elipse, se ha generado un perfil de  $I$  frente a  $q$  a partir de la integración de pequeñas porciones del acimut a lo largo de los ejes menor y mayor de la elipse ( $q$  mínimo y máximo, respectivamente), tal y como se describe en el apartado 3.3. La figura 6.12 muestra, a modo de ejemplo, el perfil generado para la muestra 04gpeSEBS. Puede observarse un máximo principal a  $q = 0.215 \text{ nm}^{-1}$  y picos sucesivos en posiciones relativas  $1:\sqrt{3}:\sqrt{7}$ , indicativo de una estructura hexagonal plana<sup>209</sup> (figura 6.12). El resto de nanocompuestos mostraron resultados similares.



**Figura 6.12** Ejemplo de desconvolución de  $I \cdot q^2$  vs.  $q$  para una muestra de 04gpeSEBS, en disposición perpendicular. El perfil se ha generado a partir de la integración de una pequeña porción del acimut de  $10^\circ$  a lo largo del eje menor de la distribución de intensidad en forma de elipse.

La figura 6.13a muestra la variación de la anchura a mitad de altura, FWHM (“Full Width at Half Maximum”), del máximo de difracción más intenso, (10), de la celdilla hexagonal en dos dimensiones, en función del contenido de grafeno (con las dos

modificaciones). Para el caso del SEBS puro, se ha elegido un diagrama que refleja un empaquetamiento hexagonal ( $\gamma = 60^\circ$ ), de modo que los resultados fueran comparables con los de los nanocompuestos. FWHM es inversamente proporcional al tamaño de los dominios que difractan coherentemente (ecuación 1.5), y también puede venir afectada por distorsiones en la red cristalográfica<sup>216</sup>.



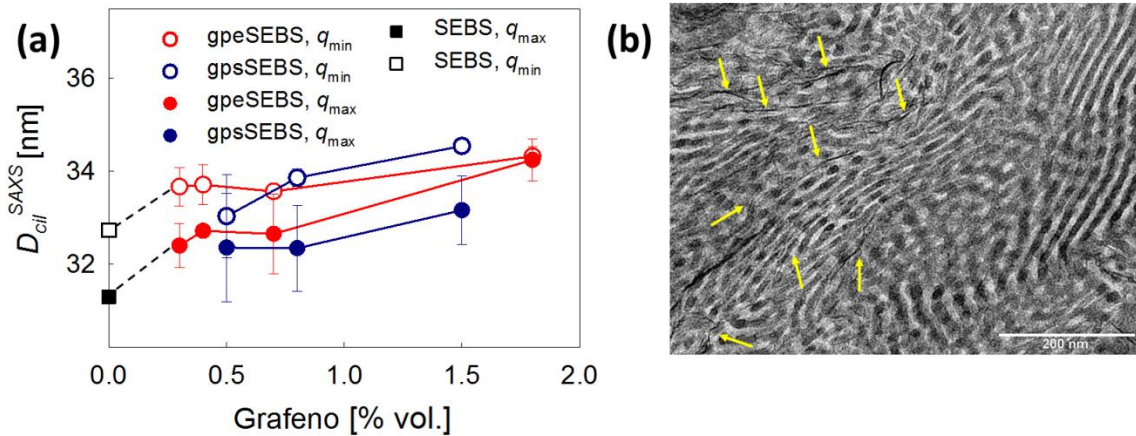
**Figura 6.13 (a)** FWHM del máximo principal (10) de la celdilla hexagonal en dos dimensiones, que describe el empaquetamiento de cilindros en los nanocompuestos, en función del contenido en grafeno. El perfil de intensidad ha sido integrado a lo largo de  $q_{min}$  (□) y  $q_{max}$  (■) para SEBS;  $q_{min}$  (○) y  $q_{max}$  (●) para gpsSEBS;  $q_{min}$  (○) y  $q_{max}$  (●) para gpeSEBS. **(b)** Micrografías TEM en regiones de 2gpsSEBS (izquierda) y 2gpeSEBS (derecha). La barra de escala representa 200 nm.

La figura 6.13 muestra un aumento de los valores de FWHM a medida que se incrementa el contenido en grafeno, para ambos tipos de modificaciones, lo que significa que el tamaño de los dominios disminuye. Las imágenes TEM de la figura 6.13b muestran regiones con importantes distorsiones en el empaquetamiento hexagonal debido a la presencia de grafeno, lo que conlleva una reducción en el tamaño de los dominios, como ya se señalara en las imágenes de la figura 6.11, especialmente para el caso de GPE.

Se ha analizado la distancia entre cilindros,  $D_{cil}$ , a partir del espaciado de la celdilla hexagonal,  $d_{(10)}$ , usando de la siguiente expresión <sup>217</sup>:

$$D_{cil}^{SAXS} = d_{(10)} \sqrt{\frac{4}{3}} \quad (6.1)$$

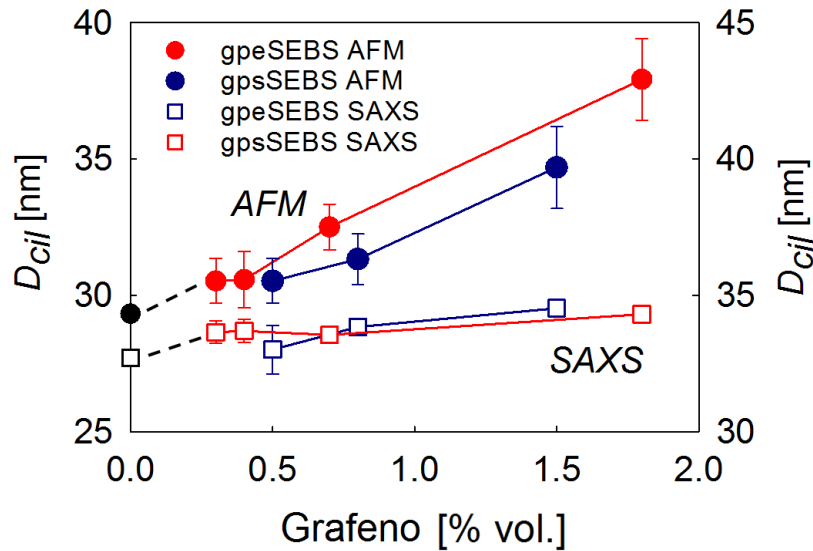
La figura 6.14a muestra la variación de  $D_{cil}^{SAXS}$  en función del contenido en grafeno, para las dos series de nanocompuestos. Nótese que se han incluido dos valores de  $D_{cil}^{SAXS}$  para cada material, correspondientes a los valores de  $d_{(10)}$  obtenidos a partir de  $q_{min}$  y  $q_{max}$ . Es posible observar que la distancia promedio entre los cilindros de estireno aumenta a medida que lo hace el contenido en grafeno, para ambos tipos de modificación, de forma similar a como lo hiciera FWMH. La figura 6.14b muestra una imagen TEM del nanocompuesto con mayor contenido en GPE (2gpeSEBS), en la que se señala la presencia de laminillas de grafeno, y puede intuirse una distorsión del empaquetamiento de cilindros hacia distancias mayores entre los mismos.



**Figura 6.14** (a) Representación de la distancia entre cilindros, ( $D_{cil}^{SAXS}$ ), calculada a partir del análisis SAXS a lo largo de  $q_{min}$  y  $q_{max}$ , en función del contenido en grafeno. Mismo código de colores que en 6.13. (b) Micrografía TEM de la muestra 2gpeSEBS. La barra de escala representa 200 nm. Las flechas de la imagen señalan algunos puntos en los que puede observarse grafeno.

En la figura 6.15, se comparan los valores de la distancia entre cilindros, determinados por AFM (círculos) y por SAXS (cuadrados), en función del contenido en grafeno. Para simplificar la figura, sólo se han representado aquellas distancias calculadas a partir del análisis de los diagramas SAXS para  $q_{min}$ . Resulta sorprendente la buena correspondencia entre los resultados de ambas técnicas, especialmente teniendo

en cuenta que las muestras fueron preparadas en distintas condiciones. Por un lado, AFM y SAXS arrojan valores de  $D_{cil}$  que son comparables. Por otro, en ambos casos  $D_{cil}$  aumenta con el contenido en grafeno. Nótese que las escalas que aparecen en el eje de las abscisas (izquierda y derecha) están ligeramente desplazadas a fin de evitar la superposición de los datos.



**Figura 6.15** Comparación de la distancia entre cilindros, calculada por AFM, en las muestras de SEBS ●, gpeSEBS ● y gpsSEBS ● y por SAXS para SEBS □, gpsSEBS □ y gpeSEBS □, en función del contenido en grafeno. Para facilitar la visualización de los datos, la escala en los ejes verticales se encuentra desplazada.

### 6.3 Propiedades nanomecánicas mediante AFM y correspondencia con la estructura

Las medidas de AFM se realizaron con dos puntas diferentes, de acuerdo a la descripción realizada en el capítulo 3 de esta memoria. A lo largo de este apartado se exponen las principales conclusiones que se han extraído con el uso de cada una de estas puntas.

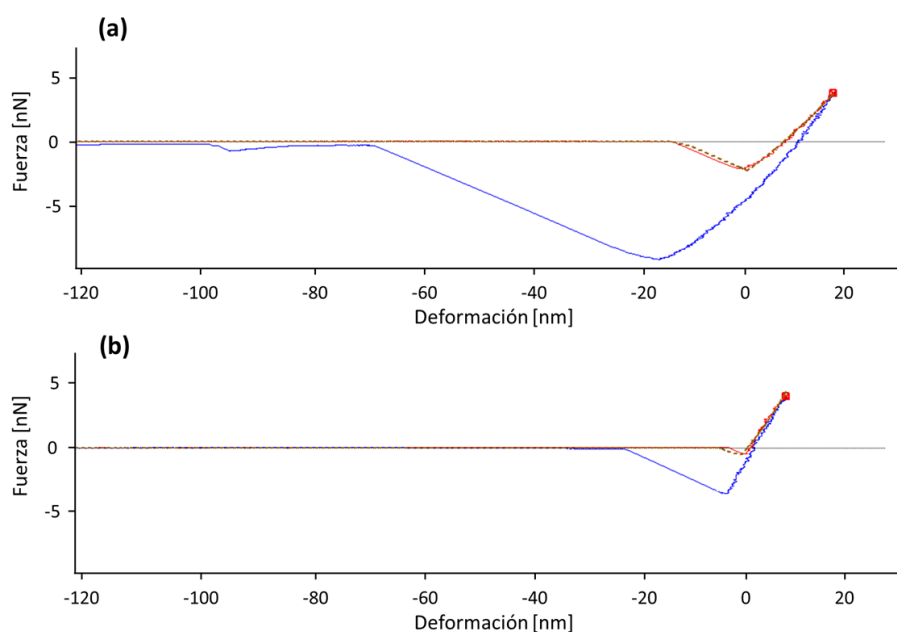
Es necesario recordar que las imágenes topográficas mostradas en este apartado han sido obtenidas con las mismas puntas que las utilizadas para el análisis mecánico. Dado que las puntas elegidas para los experimentos de nanoindentación no son las óptimas para las medidas topográficas, la calidad de estas últimas puede estar limitada y su



propósito ha sido, principalmente, localizar las regiones de interés. Para el análisis morfológico de la muestra se obtuvieron las imágenes de las figuras 6.6 y 6.8 con una calidad muy superior.

### 6.3.1 Mapas de módulo elástico y adhesión. Efecto de la incorporación de grafeno

La figura 6.16 muestra las curvas características de carga aplicada frente a la penetración de la punta en dos regiones distintas del nanocompuesto 1gpeSEBS: la matriz de SEBS (a) y el grafeno (b). Se puede observar que, para la misma carga aplicada, la penetración es notablemente mayor en el caso de la matriz, mientras que la fuerza de adhesión (calculada como la fuerza mínima en la curva de retracción), es más pequeña en el grafeno. Dado que estas curvas, especialmente la que concierne a SEBS, muestra una interacción muestra-punta significativa, se ha utilizado el modelo JKR para describir el comportamiento de  $h$  frente a  $P$ , tal y como se avanzó en el capítulo 3, y derivar el módulo elástico,  $E^{65,78-80,87,218,219}$ . La figura 6.16 pone de manifiesto que el modelo JKR (línea discontinua gris) describe adecuadamente las curvas de aproximación. Después de este análisis, se determinó un valor de  $E \approx 10$  MPa y  $E \approx 40$  MPa para el SEBS y el grafeno, respectivamente.

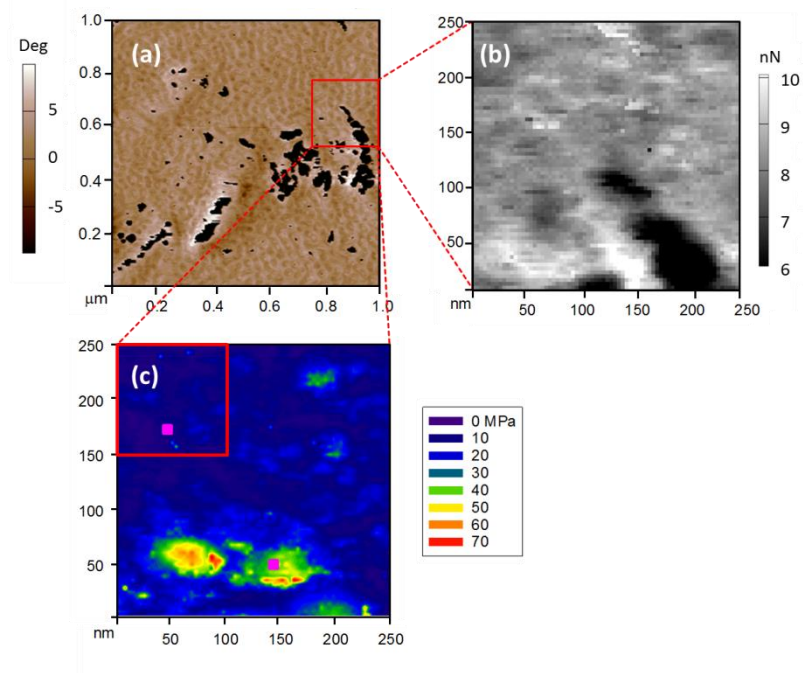


**Figura 6.16** Curvas de fuerza realizadas con el AFM como nanoindentador (fuerza aplicada vs. deformación) en una muestra de 1gpeSEBS: (a) en la matriz de SEBS y (b) en el grafeno. La posición exacta de estas indentaciones se muestra en la figura 6.17.

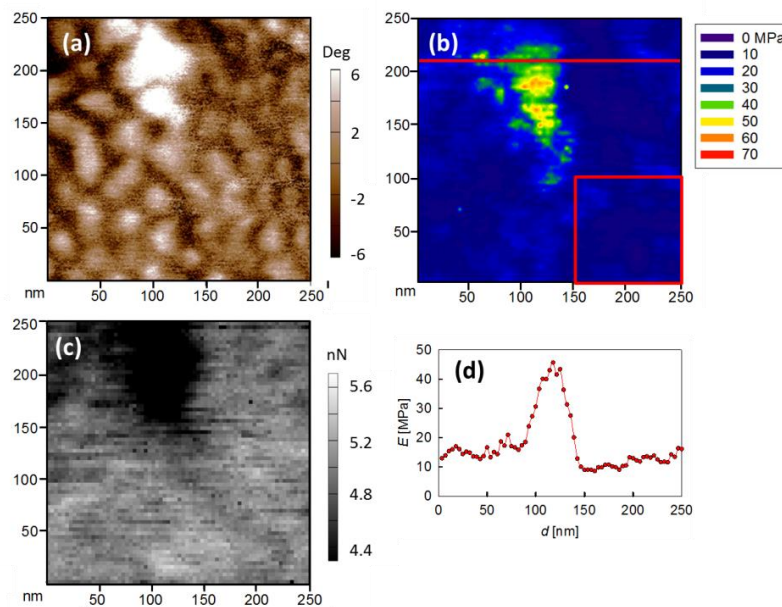
En un trabajo previo de nanoindentación se han reportado valores del módulo similares para el SEBS <sup>220</sup>. Sin embargo, el valor obtenido para el grafeno es significativamente menor a los encontrados en la bibliografía para grafeno puro, bien en forma de monocapa o en apilamientos de unas pocas láminas <sup>95,221</sup>. Para explicar este resultado hay que tener en cuenta dos factores importantes, que ya se han discutido en esta tesis doctoral para el caso de nanocompuestos de matrices termoplásticas y grafeno. En primer lugar, el refuerzo utilizado no es grafeno puro (que se aglomeraría inevitablemente en la matriz), sino que ha sido modificado con cadenas cortas de polímero ancladas a su superficie. Es de esperar que esto disminuya las propiedades intrínsecas del grafeno. Por otra parte, hay que tener en cuenta que su módulo ha sido determinado en base a una deformación local sobre láminas dispersas en un medio lábil, con unas propiedades muy inferiores a las del grafeno. Hay que recordar que el 70% de los bloques de SEBS están formados por segmentos etilénicos, cuya temperatura de transición vítrea está por debajo de la temperatura ambiental. En este contexto, es de esperar que la respuesta a una deformación local esté controlada por el carácter elastomérico de la matriz, y que el carácter reforzante del grafeno esté limitado. Estudios anteriores sobre nanocompuestos de polietileno y grafeno modificado con cadenas cortas de PE arrojan resultados en este mismo sentido: valores de grafeno inesperadamente bajos que se han discutido en términos del modo de deformación del grafeno embebido en una matriz más lábil <sup>182</sup>.

La figura 6.17a muestra la imagen de fase de una región de 1gpeSEBS en la que se ha seleccionado un área (cuadrado rojo) para llevar a cabo un mapa de nanoindentación (70 x 70 indentaciones, área total de 250 x 250 nm<sup>2</sup>). Los mapas de valores de la fuerza de adhesión (figura 6.17b) y de  $E$ , se han construido a partir del análisis JKR de las curvas de carga en cada punto. La figura 6.18 muestra resultados análogos sobre una región de 1gpsSEBS. De estas figuras puede deducirse que los valores más bajos de  $E$  = 10 – 20 MPa están asociados a la matriz de SEBS, mientras que los datos en el rango 40 – 70 MPa, y que coinciden con los de menor fuerza de adhesión, parecen corresponder a grafeno. En la figura 6.18d se ha incluido, además, el perfil de  $E$  a lo largo de la línea roja de la figura 6.18b, y se puede observar un aumento claro de  $E$  desde los valores asociados a la matriz (10 – 20 MPa) hasta los correspondientes al grafeno (40 – 50 MPa).

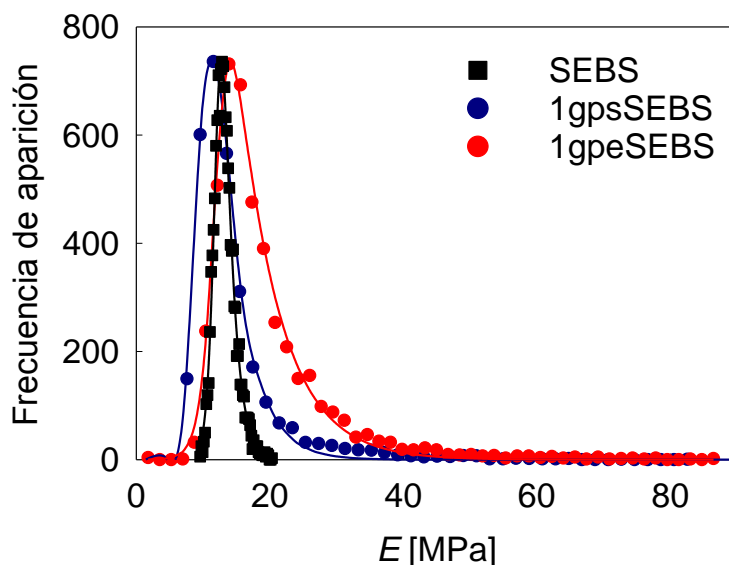




**Figura 6.17** (a) Imagen de fase, (b) mapa de fuerza de adhesión y (c) mapa de  $E$ , en una región de 1gpeSEBS. El código de colores para (c) se muestra a la derecha del mapa. Los cuadrados rosas en (c) representan las localizaciones de las dos curvas de fuerza de la figura 6.16. La región comprendida en el cuadrado rojo de (c) se muestra ampliada en la figura 6.20b.



**Figura 6.18** Análisis por AFM en 1gpsSEBS: (a) Imagen de fase, (b) mapa de valores de  $E$ , (c) mapa de fuerza de adhesión y (d) perfil de  $E$  a lo largo de la línea roja en (b). La zona marcada con un cuadrado rojo en (b) se ha ampliado en la figura 6.20a.

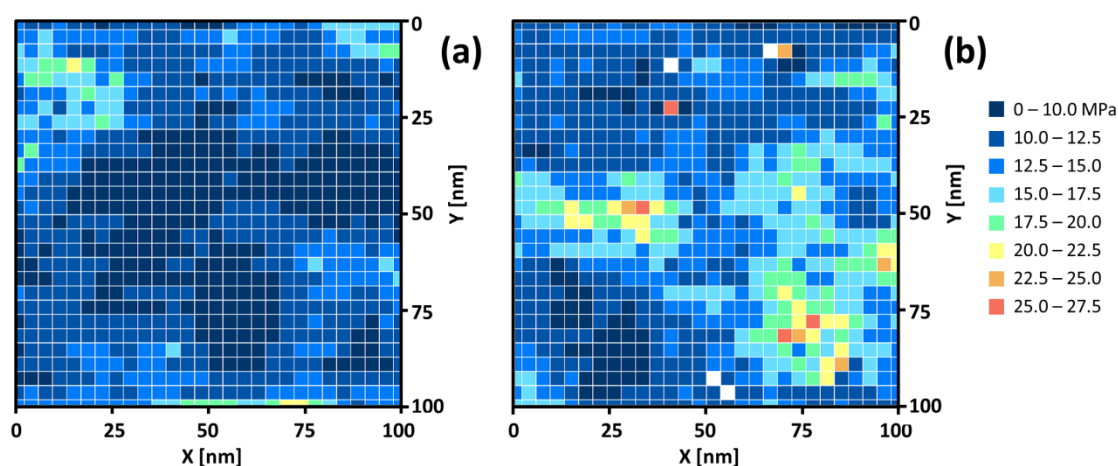


**Figura 6.19** Frecuencia de aparición de los valores de  $E$  en los mapas de la figura 6.17c y 6.18b. Los datos del SEBS proceden de un mapa de propiedades mecánicas análogo a los realizados en los materiales con grafeno.

Los mapas de las figuras 6.17b y 6.18b se han analizado en base a la frecuencia de aparición de los valores de  $E$ , y su resultado se ha representado en la figura 6.19. Con el fin de poder establecer un punto de referencia, se ha elegido una región de una muestra de SEBS para llevar a cabo un análisis de iguales características. La figura 6.19 muestra que las tres distribuciones presentan un máximo a valores de  $E$  muy similares: 13 MPa, 14 MPa y 11 MPa para SEBS, 1gpeSEBS y 1gpsSEBS respectivamente. Sin embargo, la anchura de las distribuciones es significativamente diferente en los tres materiales. Para la muestra sin grafeno, la distribución es prácticamente simétrica. En comparación a esta última, 1gpeSEBS muestra una cola a altos valores de módulo y 1gpsSEBS representa una situación intermedia entre ambos. Por ejemplo, para  $E = 20$  MPa, SEBS muestra un número insignificante de datos, mientras que 1gpeSEBS presenta más del triple de datos que 1gpsSEBS.

Para clarificar los hallazgos mostrados en la figura 6.19, la figura 6.20a y b muestra la imagen ampliada de las zonas recuadradas en rojo en los mapas de las figuras 6.18b y 6.17c, respectivamente. Es posible comprobar con claridad que el 1gpeSEBS (figura 6.20b) presenta regiones con valores de  $E$  elevados en relación a los del medio que las separa. Este mapa puede entenderse como una distribución de cilindros de alto módulo (15 – 28 MPa) en una matriz continua con un módulo más bajo (7 – 15 MPa).

En contraposición, en el mapa de 1gpsSEBS (figura 6.20a) sólo se encuentran unos pocos datos con un valor del módulo en el rango de 15 – 20 MPa. En el apartado anterior de este capítulo, se ha puesto de manifiesto mediante diversas técnicas (SAXS, TEM y AFM), que el grafeno perturba el empaquetamiento de cilindros de estireno, aumentando las distancias promedio de la celdilla hexagonal que lo describe. Además, este efecto se ha encontrado más significativo en el caso de los compuestos con GPE. Por tanto, los resultados mostrados en estas dos últimas figuras pueden interpretarse a la luz de las diferencias estructurales encontradas entre los materiales. El aumento de la distancia entre cilindros facilita la discriminación de propiedades mecánicas entre los cilindros de poliestireno y la matriz de polietileno, y esto justificaría que el intervalo de valores de  $E$  aumentara para el 1gpeSEBS frente al 1gpsSEBS.



**Figura 6.20** Mapa de valores de  $E$  en las regiones recuadradas en rojo en las figuras: (a) 6.18b (1gpsSEBS) y (b) 6.17c (1gpeSEBS). La escala de valores utilizada se sitúa a la derecha de la figura.

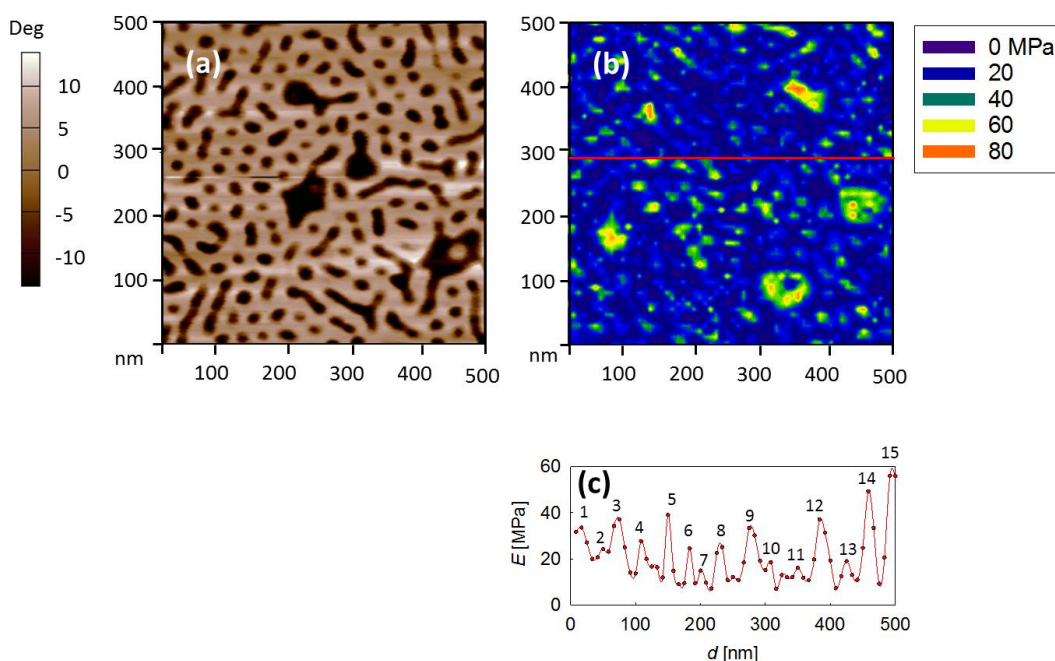
### 6.3.2 Determinación de las propiedades de los cilindros de estireno y de la matriz etilénica. Condiciones para una óptima resolución espacial

En el apartado anterior, se ha abordado el estudio de las propiedades mecánicas locales de SEBS, 1gpeSEBS y 1gpsSEBS, y las diferencias encontradas entre sí se han correlacionado con las diversas estructuras generadas por la presencia y el tipo de grafeno. Además, se ha sugerido que algunos de los resultados pueden ser una consecuencia de la limitación instrumental para discriminar los cilindros estirénicos de la matriz etilénica. Por tanto, este apartado aborda la medida de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de SEBS utilizando una punta de menor radio

(NSC36), lo que se traduce en una menor adhesión entre la punta y la muestra, a la vez que se mejora la resolución espacial <sup>77</sup>.

Las figuras 6.21 y 6.22 muestran la imagen de fase, el mapa de valores de  $E$ , y un perfil de  $E$  a lo largo de una línea trazada sobre el mapa de  $E$ , para dos regiones seleccionadas de distintas películas de SEBS. Nótese que la resolución espacial para la figura 6.22 es el doble de la de la figura 6.21.

Es necesario recordar que, en este tipo de medidas, la imagen de fase se obtiene inmediatamente después de realizar el mapa de propiedades mecánicas, utilizando la misma punta, pero no de manera síncrona, por lo que pueden existir pequeñas diferencias en la posición entre la imagen de fase y el mapa de  $E$ .

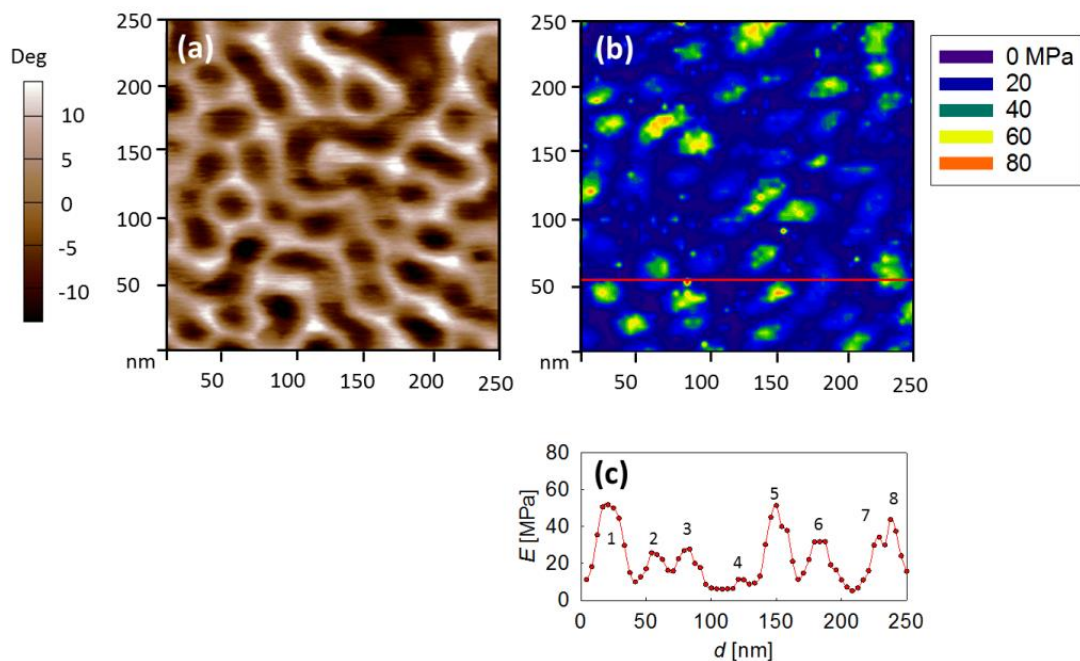


**Figura 6.21 (a) Imagen en fase, (b) mapa de propiedades mecánicas y (c) perfil de valores de  $E$  a lo largo de la línea roja en una muestra de SEBS. El código de colores para el mapa de valores de  $E$  se muestra en la parte superior derecha.**

La comparación de los resultados de las figuras 6.21 y 6.22 revela una excelente reproducibilidad. En ambas imágenes de fase se puede apreciar una textura que concuerda con la morfología de cilindros estirénicos, ya observada con anterioridad para SEBS. Además, los mapas de módulo elástico muestran pequeñas zonas con mayor rigidez, que parecen asociadas a los cilindros de estireno, conectadas a través de un

medio más lábil, que parece representar la matriz etilénica. La presencia de zonas con diferente propiedad mecánica puede observarse con mayor claridad en los perfiles de  $E$  de las figuras 6.21c y 6.22c, donde se aprecia una continua oscilación de  $E$  entre valores máximos y mínimos. Los mínimos en la respuesta mecánica estarían asociados a la matriz etilénica ( $E \approx 7 - 15$  MPa), y los máximos, a los cilindros estirénicos ( $E \approx 15 - 60$  MPa). Es reseñable que estos valores de  $E$  comprenden un intervalo más amplio, hacia valores superiores, que el determinado en el apartado anterior, con una punta de mayor radio, tanto para SEBS puro ( $E \approx 7 - 20$  MPa, ver figura 6.19) como para el copolímero en uno de los nanocompuestos ( $E < 15$  MPa para la matriz etilénica;  $E \approx 15 - 30$  MPa para los cilindros de PS, ver figura 6.20). Esto puede estar relacionado con la mayor resolución espacial alcanzada para la punta de menor radio. Hay que tener en cuenta que, aunque la penetración de la punta solo sea de unos pocos nanómetros, el campo de deformación se extiende radialmente hacia el interior de la muestra. Por tanto, el material deformado no es únicamente el que se encuentra en contacto con el indentador, sino que comprende un volumen apreciable debajo de la superficie. En consecuencia, cuando el punto de inicio del experimento de indentación es un cilindro de estireno, que tiene un tamaño comparable al radio de la punta, la respuesta mecánica es el resultado de la deformación de este cilindro y también de la zona etilénica circundante. Por tanto, es de esperar, que cuanto mayor sea la resolución espacial de la punta, menor sea la contribución de la matriz etilénica y, por tanto, mayor sean los valores de  $E$ . Por otra parte, no se pueden descartar pequeños errores en la calibración de la constante del muelle, así como del radio de la punta, que provoquen ligeras disparidades entre los valores absolutos de  $E$ .

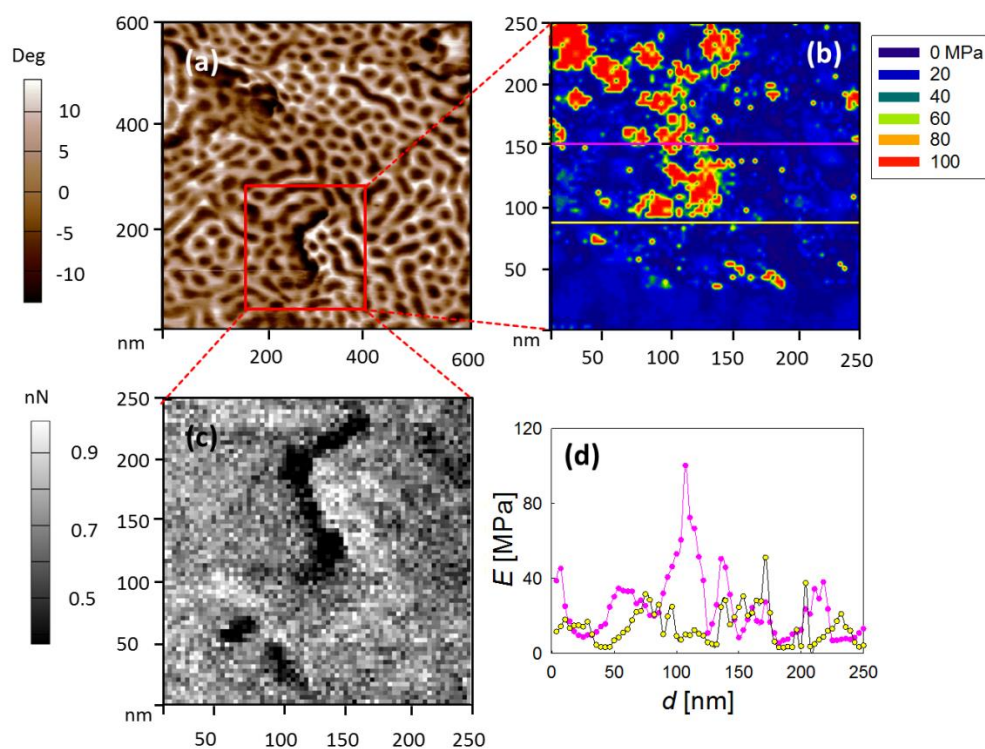
Los datos de las figuras 6.21c y 6.22c se han utilizado para estimar las distancias promedio entre cilindros, que resultan ser, en ambos casos, de  $\approx 30$  nm (en la figura 6.21d, 15 máximos en 500 nm; en la figura 6.22c, 8 máximos en 250 nm). Estos valores encajan a la perfección con los determinados mediante FFT-AFM y SAXS (figuras 6.7 y 6.14).



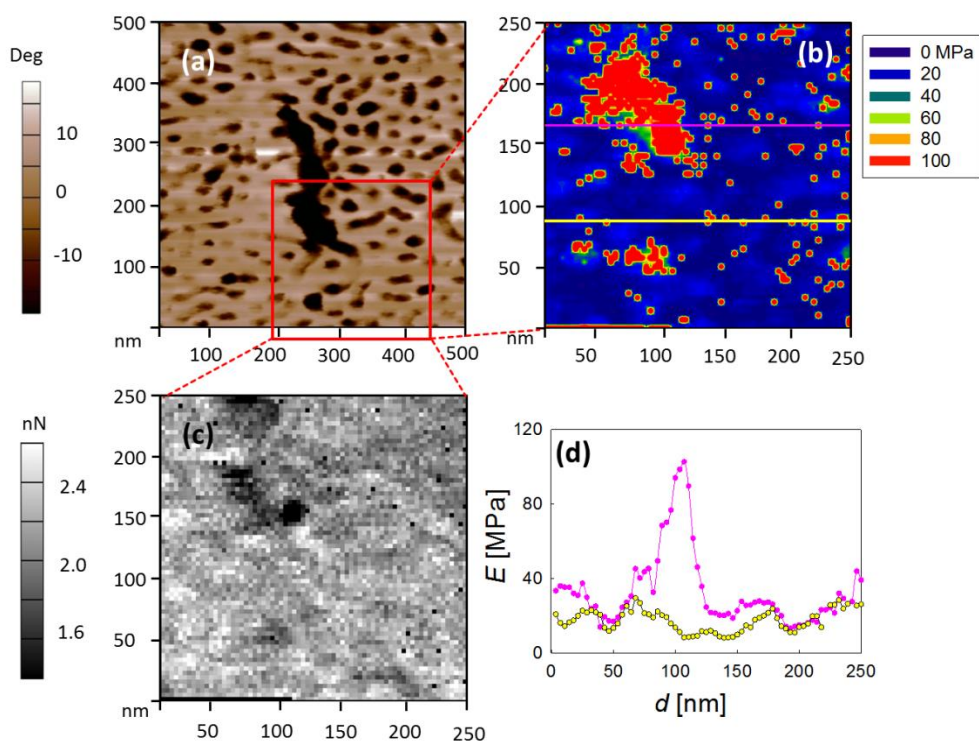
**Figura 6.22 (a) Imagen de fase, (b) mapa de  $E$  y (c) perfil de  $E$  a lo largo de la línea roja en b, para una muestra de SEBS utilizando mayor resolución espacial que en la figura 6.21.**

En cuanto a los nanocompuestos, las figuras 6.23 y 6.24 muestran, para 1gpeSEBS y 1gpsSEBS respectivamente: (a) la imagen de fase de la superficie de la muestra, (b) el mapa de  $E$  correspondiente a la pequeña región recuadrada en la imagen topográfica, (c) el mapa de adhesión y (d) el perfil de  $E$  a lo largo de las líneas indicadas en cada mapa. Puede observarse que, para ambos materiales, existe una región con propiedades mecánicas superiores a las encontradas en la superficie de SEBS, con valores cercanos a 100 MPa, y que podría asociarse a la aparición de grafeno. Este valor es superior al encontrado para grafeno empleando las condiciones experimentales del apartado anterior ( $E < 70$  MPa) y esta discrepancia puede ser una consecuencia de los distintos radios de las puntas empleadas, tal y como ya se ha discutido arriba.





**Figura 6.23** (a) Imagen de fase, (b) mapa de  $E$  y (c) de adhesión, de la región recuadrada en (a); (d) variación de  $E$  a lo largo de las líneas indicadas en el mapa, para 1gpeSEBS. Los códigos de colores se han situado junto a cada una de las figuras.



**Figura 6.24** (a) Imagen de fase, (b) mapa de  $E$  y (c) de adhesión, de la región recuadrada en (a); (d) variación de  $E$  a lo largo de las líneas indicadas en el mapa, para 1gpsSEBS. Los códigos de colores se han situado junto a cada una de las figuras.

Las figuras 6.23d y 6.24d muestran el perfil de  $E$  a lo largo de dos rectas. En una de ellas (color rosa), se puede observar el máximo asociado a la aparición de grafeno; en la otra (color amarillo) se puede apreciar una serie de oscilaciones, que parecen estar asociadas a los cilindros de estireno (valores máximos) y al medio etilénico que los rodea (mínimos). Es notable que la distancia entre estos máximos es mucho más irregular que para el caso de SEBS, ya que, como se ha comentado anteriormente, el grafeno introduce una importante distorsión del empaquetamiento de cilindros en zonas adyacentes (ver las micrografías de la figura 6.13). Además, también hay que destacar que la distancia valle-cresta es mayor para el caso del grafeno tipo GPE, y este resultado podría interpretarse, nuevamente, como consecuencia del aumento de la distancia entre cilindros, respecto al GPS.

## 6.4 Propiedades micromecánicas con indentación instrumentada. Comparación con propiedades macroscópicas

El procedimiento habitual de caracterización mecánica mediante indentación instrumentada con una punta afilada tipo Berkovich, no resulta adecuado para materiales viscoelásticos con un módulo elástico pequeño (típicamente  $E < 1$  GPa), como puede ser el caso de muchos polímeros (sección 3.1 de Métodos). El uso de un indentador de base plana en modo dinámico, además de facilitar la detección del punto inicial de contacto, reduce la imprecisión en el cálculo del área de contacto y hace posible que el comportamiento mecánico se mantenga dentro del régimen de viscoelasticidad lineal. Como contrapartida, lleva consigo una pérdida de resolución espacial al aumentar el área de la base.

Existen pocos trabajos en la literatura sobre la aplicación de la indentación dinámica a sistemas viscoelásticos para determinar su módulo complejo, quizás debido a la dificultad de efectuar experimentos en el dominio de frecuencias <sup>49</sup>. Los primeros estudios fueron realizados por Loubet <sup>222</sup> y Lucas <sup>223</sup> en 1995 y 1997 y en ellos enfatizaron que para que los módulos de almacenamiento y de pérdida obtenidos estén unívocamente relacionados con la fluencia y la relajación dependientes del tiempo del material, se debe procurar partir de unas condiciones experimentales con un movimiento armónico estable, una geometría de contacto conocida y un estado próximo a la



viscoelasticidad lineal. La contribución en este campo de Odegard y White <sup>224,225</sup> fue muy destacada por la comparación que establecieron entre las propiedades mecánicas medidas por nanoindentación y por análisis mecánico dinámico (DMA), siendo esta última una técnica de medida mucho más estandarizada. Mientras que los materiales con un alto módulo (en torno a 1 GPa) mostraban una buena correspondencia entre los experimentos con ambas técnicas, los experimentos de nanoindentación sobrestimaban los valores del módulo respecto a los obtenidos por DMA en materiales más blandos (módulo en torno a 1 MPa).

De forma muy reciente, un interesante estudio compara las propiedades viscoelásticas de una muestra en función de la frecuencia y de la velocidad de deformación, resaltando la idoneidad del método para la caracterización mecánica de materiales blandos de origen biológico <sup>226</sup>. Por otro lado, esta técnica ha sido aplicada también con éxito en la medida de las propiedades mecánicas de polímeros biodegradables <sup>227</sup> utilizados para parches cardíacos, dado que resulta fundamental caracterizar su comportamiento en un intervalo de frecuencias cercano a la frecuencia cardíaca (aproximadamente 1 Hz).

En el capítulo 3, se describieron con detalle las condiciones experimentales que respetan el régimen de viscoelasticidad lineal para el caso de SEBS, y de todas ellas se eligieron como las más convenientes, una pre-compresión de 10  $\mu\text{m}$  y una oscilación de 50 nm. En las figuras 6.25a y 6.25b se muestra la variación del módulo de almacenamiento y de pérdida, respectivamente, en función de la frecuencia, para SEBS y la serie de gpeSEBS. La gráfica 6.25a incluye, como referencia, el valor del módulo de Young,  $E_Y$ , medido a partir de experimentos de tracción (situado a una frecuencia arbitraria de 17 Hz). La tabla 6.2 recoge los valores de  $E^*$  y de  $E_Y$ , para todos los nanocompuestos. En primer lugar, es interesante observar que el módulo de Young toma valores muy parecidos a  $E'$ , y que su comportamiento con la incorporación y contenido de grafeno es, igualmente, muy similar. Por el contrario, existe una importante diferencia entre los valores de  $E'$  para cada material respecto a los encontrados mediante nanoindentación por AFM (apartado anterior de esta tesis). Como ejemplo, SEBS presenta  $E' \approx 70$  MPa, en el rango de frecuencias estudiado, mientras que, el valor del módulo elástico por AFM es mucho menor, en torno a  $E \approx 10$  MPa. Estas diferencias probablemente tienen su origen, entre otros factores, en la distinta

geometría del indentador (que tiene como consecuencia un modo distinto de deformación), y la escala del volumen deformado.

La figura 6.25 revela que la incorporación de una pequeña cantidad de grafeno disminuye repentinamente el módulo complejo, tanto  $E'$  como el factor de pérdida, para después incrementar poco a poco su valor cuando aumenta el volumen del refuerzo.

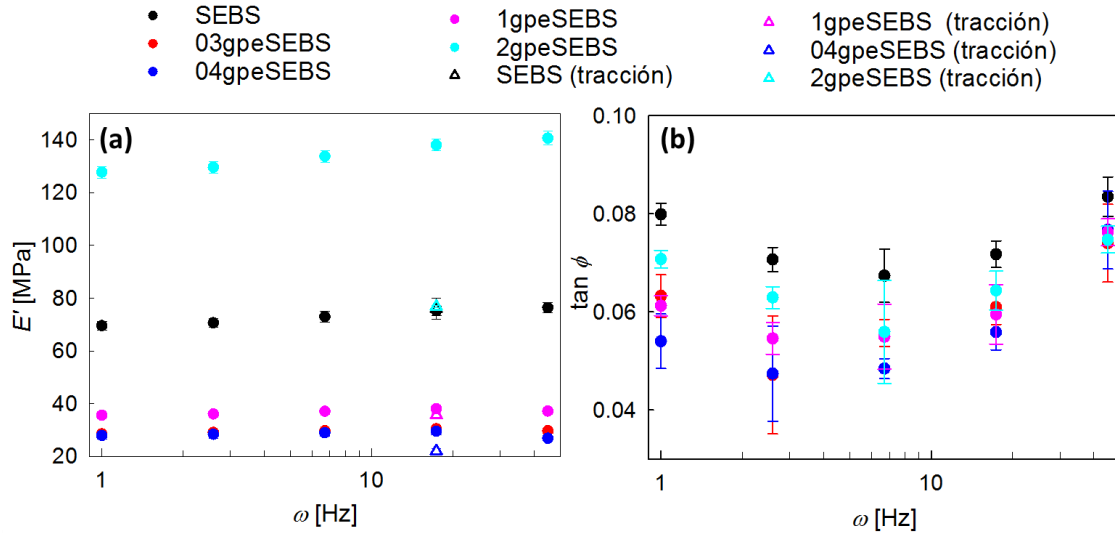


Figura 6.25 (a) Variación del módulo de almacenamiento y (b) del factor de pérdida en función de la frecuencia, para las muestras de SEBS (●), 03gpeSEBS (●), 04gpeSEBS (●), 1gpeSEBS (●) y 2gpeSEBS (●). Los datos del módulo obtenido por experimentos en tracción se han incluido en (a), a una frecuencia arbitraria de 17 Hz: SEBS (△), 04gpeSEBS (△), 1gpeSEBS (△) y 2gpeSEBS (△).

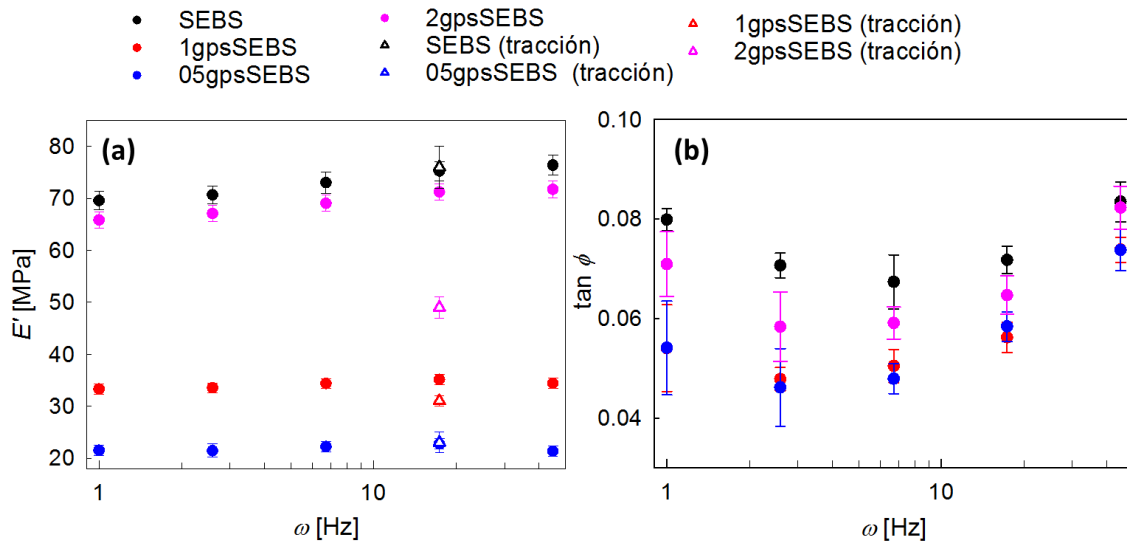


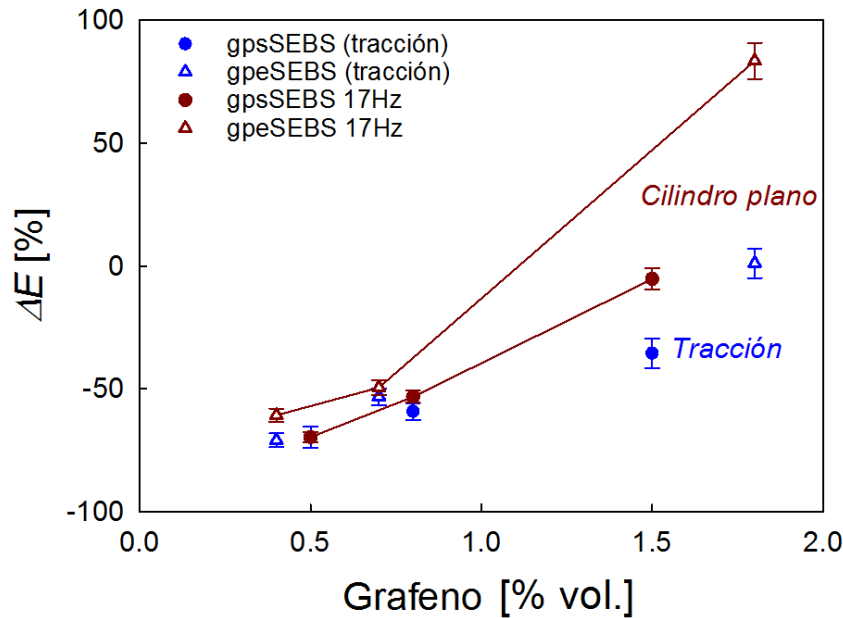
Figura 6.26 (a) Variación del módulo de almacenamiento y (b) del factor de pérdida en función de la frecuencia, para las muestras de SEBS (●), 1gpsSEBS (●), 05gpsSEBS (●) y 2gpsSEBS (●). Los datos del módulo obtenido por experimentos en tracción se han representado: SEBS (▲), 05gpsSEBS (△), 1gpsSEBS (△) y 2gpsSEBS (△).

Tabla 6.2 Valor del módulo elástico medido por tracción,  $E_y$ , y del módulo de almacenamiento y de pérdida medido por indentación,  $E'$  y  $E''$  respectivamente, a cada una de las frecuencias estudiadas, en función del contenido en grafeno.

Material	% vol. grafeno	$E_y$ Tracción [MPa]	$\omega$ [Hz]	$E'$ [MPa]	$E''$ [MPa]
SEBS	-	$76 \pm 4$	45	$76 \pm 2$	$6.4 \pm 0.3$
			17	$75 \pm 2$	$5.4 \pm 0.2$
			7	$73 \pm 2$	$4.9 \pm 0.4$
			2.5	$71 \pm 2$	$5.0 \pm 0.2$
			1	$70 \pm 2$	$5.6 \pm 0.2$
03gpeSEBS	0.3		45	$29.7 \pm 0.9$	$2.2 \pm 0.2$
			17	$30.4 \pm 0.8$	$1.9 \pm 0.1$
			7	$29.7 \pm 0.8$	$1.66 \pm 0.08$
			2.5	$29.0 \pm 0.9$	$1.4 \pm 0.3$
			1	$28.5 \pm 0.8$	$1.8 \pm 0.1$
04gpeSEBS	0.4	$22 \pm 1$	45	$26.8 \pm 0.9$	$2.1 \pm 0.2$
			17	$30 \pm 1$	$1.65 \pm 0.09$
			7	$29 \pm 1$	$1.40 \pm 0.09$
			2.5	$28 \pm 1$	$1.3 \pm 0.3$
			1	$28 \pm 1$	$1.5 \pm 0.2$
1gpeSEBS	0.7	$35.6 \pm 0.7$	45	$37 \pm 1$	$2.8 \pm 0.1$
			17	$38 \pm 1$	$2.3 \pm 0.3$
			7	$37 \pm 1$	$2.0 \pm 0.2$
			2.5	$36 \pm 1$	$1.97 \pm 0.08$
			1	$36 \pm 1$	$2.18 \pm 0.08$
2gpeSEBS	1.8	$76.8 \pm 0.5$	45	$141 \pm 3$	$10.5 \pm 0.5$
			17	$138 \pm 2$	$8.9 \pm 0.6$
			7	$134 \pm 2$	$8.1 \pm 0.4$
			2.5	$130 \pm 2$	$8.2 \pm 0.3$
			1	$128 \pm 2$	$9.1 \pm 0.3$
05gpsSEBS	0.5	$23 \pm 2$	45	$21 \pm 1$	$1.57 \pm 0.09$
			17	$23 \pm 1$	$1.33 \pm 0.09$
			7	$22 \pm 1$	$1.06 \pm 0.06$
			2.5	$21 \pm 1$	$1.0 \pm 0.1$
			1	$22 \pm 1$	$1.2 \pm 0.2$
1gpsSEBS	0.8	$31 \pm 1$	45	$34 \pm 1$	$2.54 \pm 0.06$
			17	$35 \pm 1$	$1.98 \pm 0.1$
			7	$34 \pm 1$	$1.74 \pm 0.1$
			2.5	$34 \pm 1$	$1.61 \pm 0.09$
			1	$33 \pm 1$	$1.8 \pm 0.3$
2gpsSEBS	1.5	$49 \pm 2$	45	$72 \pm 2$	$5.9 \pm 0.3$
			17	$71 \pm 2$	$4.6 \pm 0.3$
			7	$69 \pm 2$	$4.1 \pm 0.2$
			2.5	$67 \pm 2$	$3.9 \pm 0.4$
			1	$66 \pm 2$	$4.7 \pm 0.4$

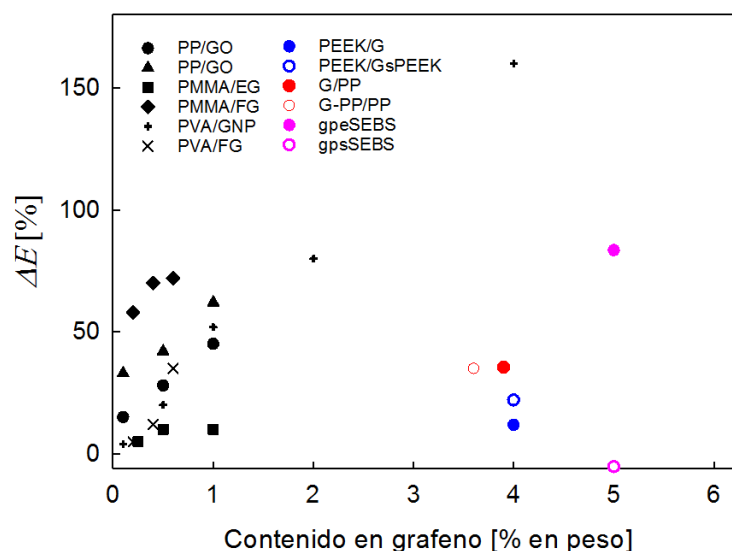
Las figuras 6.26a y 6.26b muestran los resultados de experimentos análogos llevados a cabo en la serie gpsSEBS. Al igual que en el caso anterior, la incorporación de una pequeña cantidad de grafeno produce un descenso acusado de las propiedades mecánicas de SEBS y, cantidades de refuerzo superiores producen un aumento progresivo de  $E'$  y  $E_Y$ .

Con objeto de observar con mayor claridad los incrementos mecánicos en función del contenido en grafeno, para los dos tipos de nanocompuestos, la figura 6.27 muestra  $\Delta E$ , definido como:  $\Delta E = (E - E_{SEBS})/E_{SEBS} \times 100$ , en función del contenido en grafeno. “ $E$ ” debe entenderse, aquí y en la figura 6.27, como  $E'$  para el caso de los experimentos de indentación (se ha elegido  $\omega = 17$  Hz), y  $E_Y$  para los de tracción. En esta figura se puede observar que la incorporación de grafeno produce un primer descenso del módulo (tanto de indentación como de tracción) en torno al 70%. A partir de este punto, el material se refuerza con sucesivas incorporaciones de pequeñas cantidades de grafeno. Asimismo, se puede apreciar que el incremento mecánico es notablemente mayor para la serie GPE que para la que incorpora GPS, y que esta diferencia aumenta cuanto mayor es el contenido en grafeno. Es muy notable que el comportamiento de  $E$  con el contenido y el tipo de grafeno sea similar para indentación y para tracción.



**Figura 6.27** Incremento en el módulo de almacenamiento medido por indentación para las muestras de gpsSEBS ● y gpeSEBS ▲ y en el módulo medido por tracción para las muestras de gpsSEBS ● y gpeSEBS ▲ respecto del SEBS en función del contenido en grafeno.

Los resultados de la figura 6.27 pueden explicarse en base a la nanoestructura. En primer lugar, el descenso acusado de  $E'$  con la incorporación de grafeno podría deberse a la disminución del tamaño de los dominios morfológicos y del aumento de la distancia entre cilindros, tal y como se ha discutido en el apartado 6.2.2. Es muy llamativo que estos cambios estructurales tengan mayor importancia cuando se incorpora una pequeña cantidad de grafeno (0.3 – 0.5% vol.) que al añadir sucesivas cantidades de refuerzo (ver figuras 6.13 y 6.14). Por tanto, por encima de  $\approx 0.5\%$  vol. de grafeno, las modificaciones estructurales se contrarrestan con el aumento en el contenido de refuerzo, y el balance da lugar a un aumento de módulo. Por otra parte, es muy interesante observar que el nanocompuesto de GPE con mayor contenido de grafeno es el que presenta el mayor refuerzo mecánico, y el único cuyo valor de  $E'$  sobrepasa al del material de partida. Este resultado puede interpretarse teniendo en cuenta que la fase etilénica tiene mayor facilidad de plegamientos que la estirénica, ya que sus cadenas moleculares son más flexibles. Esto podría facilitar el entrecruzamiento físico de los bloques etilénicos del copolímero con las cadenas cortas de PE ancladas a la superficie de grafeno, lo que conllevaría una interacción más efectiva entre la matriz y el refuerzo y, por tanto, un incremento del módulo.



**Figura 6.28** Incrementos en el módulo elástico, medidos por indentación instrumentada, en función del contenido en grafeno para una serie de datos recopilados de la bibliografía (negro). En azul, rojo y rosa se añaden los incrementos en el módulo de almacenamiento para los nanocompuestos estudiados en esta tesis doctoral.

En último lugar, se pretende comparar las mejoras en las propiedades mecánicas introducidas por el grafeno en las matrices de iPP, PEEK y SEBS. Para ello, se han calculado los incrementos relativos en el módulo de almacenamiento surgidos en los materiales respecto al polímero de partida, y posteriormente, estos valores han sido comparados con el estudio de Díez-Pascual *et al.*<sup>12</sup>.

En la figura 6.28 se representan los incrementos del módulo elástico medidos por indentación instrumentada, recopilados de la bibliografía<sup>12</sup>, para varias matrices termoplásticas como el PVA o el poli(metilmetacrilato) (PMMA) con nanorrefuerzos de tipo grafeno, como GO o nanoláminas de grafeno. Estos datos se han comparado con los incrementos en el módulo de almacenamiento medidos en esta tesis doctoral para los compuestos de G/PP, G-PP/PP, PEEK/G, PEEK/GsPEEK, y gpeSEBS con contenidos en grafeno en torno al 4% en peso. Es necesario destacar que estos incrementos se muestran en función del contenido en peso de grafeno, al contrario que el resto de figuras de este capítulo mostradas en función del porcentaje en volumen.

Se puede observar que los nanocompuestos de iPP y PEEK presentan incrementos moderados, mientras que el del nanocompuesto de SEBS con modificación tipo GPE es superior a la media de los datos bibliográficos. De hecho, sólo los nanocompuestos con nanoláminas de grafeno y PVA muestran incrementos en el módulo superiores a los encontrados en la muestra de gpeSEBS. Este hecho prueba que la modificación con cadenas de PE de bajo peso molecular de la superficie del grafeno es un método altamente efectivo para mejorar la dispersión y la interacción del refuerzo con la matriz de SEBS.

## 6.5 Conclusiones

En este capítulo se ha puesto de manifiesto la estrecha relación entre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de SEBS y grafeno, y su morfología y estructura, lo que representa un paso esencial para su desarrollo en el ámbito de la electromecánica. Se han investigado dos series de nanocompuestos, que difieren en la naturaleza de las cadenas de bajo peso molecular ancladas a la superficie de grafeno, diseñadas para interaccionar selectivamente con los bloques etilénicos y estirénicos del copolímero. Se ha podido constatar que el tipo de refuerzo afecta a la estructura y la morfología de SEBS, y esto origina propiedades mecánicas características para cada nanocompuesto.

En primer lugar, los estudios de SAXS, AFM y TEM revelan que SEBS presenta una morfología de dominios cilíndricos de estireno interconectados por un medio etilénico. El empaquetamiento de los cilindros queda, en general, descrito por una celdilla oblicua plana, que parece surgir de la deformación local de una simetría hexagonal como consecuencia de las tensiones específicas generadas durante el proceso de consolidación de la película.

Se ha presentado una gran cantidad de datos estructurales y morfológicos que ponen de manifiesto que la incorporación de grafeno distorsiona el empaquetamiento de cilindros. Por un lado, la presencia de grafeno parece aliviar las tensiones locales, la distribución de cilindros es más isotrópica y su empaquetamiento queda descrito por una celdilla hexagonal. Además, el grafeno aumenta la distancia promedio entre cilindros y disminuye el tamaño de los dominios, en mayor grado con la incorporación de GPE frente a GPS. Esto se ha explicado en base a la interacción de las cadenas cortas ancladas al grafeno con los bloques del copolímero. Las consecuencias estructurales son más importantes para el caso de GPE porque la fase etilénica es más lábil y representa el medio de conexión entre cilindros.

Las propiedades nanomecánicas de SEBS y sus nanocompuestos se han estudiado por AFM y los experimentos de alta resolución espacial han permitido identificar las propiedades individuales de las fases etilénica, estirénica, y las del grafeno. Es de destacar que, para el copolímero, la distancia entre máximos de propiedades mecánicas (cilindros de estireno) coincide con la distancia promedio entre cilindros determinada por SAXS, y también con las observaciones de TEM y el análisis de imágenes de AFM por FFT. Por otra parte, la distribución de valores de  $E$  revela un desplazamiento hacia valores más altos para los nanocompuestos respecto al SEBS puro, siendo más acusado para el caso de GPE. Este resultado se ha explicado en base a una mayor distancia entre cilindros.

Por último, los experimentos micromecánicos llevados a cabo con un indentador cilíndrico plano, muestran un descenso acusado del módulo de almacenamiento al incorporar una pequeña cantidad de grafeno y, a partir de este punto, se produce un aumento progresivo de  $E'$  a medida que la cantidad de grafeno se incrementa, de manera más acusada para el caso de GPE. Este mismo comportamiento se ha podido constatar mediante experimentos de tracción, y se pueden explicar en base a la

nanoestructura: la distorsión del empaquetamiento de cilindros (menor tamaño de dominios, mayor distancia entre cilindros) produce un deterioro inicial de las propiedades mecánicas. Para cantidades de grafeno suficientemente importantes, el módulo aumenta progresivamente y, para el caso del nanocompuesto de GPE con mayor contenido de grafeno, el valor de  $E'$  sobrepasa al material de partida. Este resultado se ha explicado en base al entrecruzamiento físico de las cadenas cortas de PE, más flexibles que las de estireno, con los bloques etilénicos del copolímero.



## Conclusiones generales

---

Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral han permitido llegar a las siguientes conclusiones principales:

En los **nanocompuestos de matrices termoplásticas de iPP y PEEK con grafeno**:

La técnica de indentación instrumentada se ha empleado a escala micrométrica, y los datos obtenidos sugieren que, en todos los casos, las propiedades mecánicas son homogéneas con la penetración del indentador, es decir, el refuerzo está homogéneamente disperso a dicha escala.

Se ha podido constatar que el grafeno aumenta las propiedades mecánicas ( $E'$  y  $H$ ) de las matrices de iPP y PEEK, y que este incremento está mediado por los cambios inducidos en la nanoestructura de las matrices y en las orientaciones de los cristales laminares.

Para el caso de iPP, la incorporación de grafeno no produce cambios estructurales significativos: el material de partida y el reforzado son isotrópicos, la cristalinidad se mantiene aproximadamente constante y sólo se observan ligeros cambios en el tamaño de los cristales. La correlación entre las propiedades mecánicas y la nanoestructura ha permitido asociar los incrementos mecánicos a las propiedades específicas del grafeno y a su interacción con la matriz, siendo despreciable el efecto de los pequeños cambios estructurales observados. Por otra parte, se ha observado que la modificación química de grafeno con cadenas de PP de bajo peso molecular no modifica significativamente la respuesta del nanocompuesto frente a un campo de esfuerzos como el que se desarrolla durante un experimento de indentación. Sin embargo, la resistencia a la deformación en tracción es significativamente mayor para el nanocompuesto con grafeno modificado, y este resultado se ha explicado como consecuencia del entrecruzamiento físico de las cadenas de PP ancladas al grafeno con las de la matriz, lo que facilita la orientación del refuerzo a lo largo del eje de carga. Es importante resaltar que el análisis de los resultados de indentación permite separar los posibles incrementos mecánicos debidos a cambios estructurales, de los atribuidos a las propiedades intrínsecas y a la dispersión del grafeno en la matriz. Adicionalmente, el análisis de los resultados de tracción ofrece

información sobre la capacidad del refuerzo para orientarse a lo largo de un eje de carga, mejorando las propiedades en esa dirección.

En cuanto a PEEK, que posee una rigidez molecular mayor y una viscosidad también superior al iPP, se han podido apreciar una serie de cambios estructurales, debidos a la incorporación de grafeno, que tienen consecuencias importantes en las propiedades finales de los nanocompuestos. El PEEK de partida presenta una orientación preferencial de los cristales laminares, probablemente como consecuencia del proceso de prensado, compatible con las cadenas poliméricas situadas de forma paralela a la superficie de prensado, y el eje **a** de la celdilla unidad ortorrómbica perpendicular a la misma. La incorporación de grafeno, facilitada por medio de distintos compatibilizantes, produce en todos los casos un aumento de los valores de  $E'$  y  $H$  con el contenido de grafeno. Este incremento no es lineal, sino que ocurre en mucha menor medida para pequeñas cantidades de grafeno. Este resultado se ha podido relacionar con los cambios estructurales de la matriz, ya que la cristalinidad desciende bruscamente al incorporar una pequeña cantidad de grafeno, para luego aumentar ligeramente para cantidades superiores. Se ha encontrado que la serie que incorpora el compatibilizante de mayor similitud química con PEEK presenta las mejores propiedades mecánicas y esto se ha atribuido a dos factores: la mejor interacción del refuerzo con la matriz y un mayor desarrollo de la orientación cristalina.

Las matrices termoplásticas reforzadas con grafeno han sido empleadas en la preparación de **materiales jerárquicos de iPP o PEEK, reforzados con grafeno, y alternados con tejido de fibra de carbono:**

En este caso, ha sido necesario llevar al límite la resolución espacial del nanoindentador, con objeto de resolver las propiedades mecánicas de las interfases entre las matrices termoplásticas y las fibras de carbono. Se han podido obtener valores fiables de  $E'$  y  $H$  a partir de una profundidad de huella de  $\approx 20 - 30$  nm, lo que se traduce en una resolución espacial de unas centenas de nanómetros. Hay que mencionar brevemente que esta misma resolución espacial ha permitido identificar una variación periódica de crestas y valles en la respuesta mecánica de materiales jerárquicos autoensamblados, aportando un nuevo punto de vista a una antigua controversia sobre el origen del bandedado esferulítico en polímeros.

En los sistemas multilaminares de iPP o PEEK con grafeno y tejido de fibra de carbono, se han realizado mapeados de las propiedades mecánicas en regiones fronterizas entre las CF y las láminas poliméricas, en el interior del tejido impregnado de polímero y en zonas alejadas de cualquier fibra. Se puede observar que la distribución de valores de  $E'$  que se obtiene del análisis de estos mapas es específica de cada localización, y también depende de la cantidad y tipo de grafeno.

En regiones fronterizas entre las CF y las láminas poliméricas, las distribuciones de  $E'$  para el caso de iPP o PEEK puros muestran unas colas a valores de  $E'$  altos que no están presentes en las distribuciones de zonas alejadas de cualquier fibra. Las colas a valores altos de  $E'$  se han asociado a la presencia de una interfase entre las fibras y el polímero. Por otra parte, la incorporación de grafeno produce un corrimiento y un ensanchamiento global de las distribuciones hacia valores de  $E'$  más altos. Estos efectos son más significativos cuanto mayor es el contenido de grafeno. Además, las colas a valores altos de  $E'$  se hacen más prominentes y esto se ha asociado con la acumulación de grafeno en el frente de CF, las cuales parecen actuar de barrera para el refuerzo, impidiendo su difusión hacia el interior del tejido.

Los mapas de propiedades mecánicas en el interior del tejido corroboran los resultados anteriores, mostrando una población con valores superiores del módulo respecto a los encontrados en el frente de CF, lo que es consistente con una mayor contribución de las interfases. Se ha podido observar, asimismo, una distribución muy similar en los sistemas con y sin grafeno, lo que apoya la idea de que las fibras de carbono actúan como filtro para el nanorrefuerzo.

Finalmente, los experimentos de nanoindentación sugieren que la modificación de grafeno con cadenas cortas de PP limita de forma significativa el efecto reforzante. Esto se ha podido observar tanto en puntos alejados de las fibras como en los fronterizos, ya que, en ambos casos, se aprecia un desplazamiento global de la distribución de  $E'$  hacia valores más bajos, respecto al compuesto que incorpora grafeno sin modificar. Más aún, esta modificación tiene importantes consecuencias en las colas de las distribuciones, que resultan relativamente pequeñas. Por el contrario, cuando este material es sometido a tensiones de cizalla en fibras de carbono aisladas, se observa que la resistencia a la descohesión es significativamente superior que en los compuestos análogos con grafeno sin modificar. Esta mejora podría atribuirse a la interacción de las cadenas cortas de PP

con las cadenas de la matriz, dando lugar a mutuos entrecruzamientos físicos que aumentarían la resistencia frente a una tensión de cizalla.

En cuanto a los **copolímeros elastoméricos de SEBS reforzados con grafeno, modificado con cadenas de PE y PS**, se ha observado:

La morfología de SEBS y sus nanocompuestos se puede describir como un conjunto de dominios constituidos por bloques de estireno dispuestos en cilindros que se interconectan a través del medio etilénico que los rodea. La estructura del SEBS puro, que queda descrita por una celdilla oblicua, tiene un carácter muy local (orientación y ángulo de la celdilla unidad variable según la localización en la película) y se transforma en una celdilla hexagonal cuando se incorpora grafeno. Se ha podido determinar que, para todos los materiales, las distancias promedio entre cilindros dispuestos a lo largo del espesor son mucho menores que las medidas entre cilindros en el plano de la película. Asimismo, se ha encontrado que la distancia entre cilindros aumenta a medida que lo hace el contenido de grafeno. Hay que destacar aquí la excelente correspondencia entre los resultados obtenidos mediante SAXS, nanoindentación con AFM y análisis FFT de las imágenes de AFM. Además, hay que resaltar que este efecto es más acusado cuando el grafeno se modifica con cadenas cortas de PE, probablemente debido a una mayor interacción con las regiones etilénicas, que controlan la distancia entre cilindros. Aún más, se ha observado que esta modificación de grafeno produce una disminución más acusada del tamaño de los dominios morfológicos y una mayor distorsión de la celdilla cristalina que el grafeno modificado con cadenas de PS. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la naturaleza de las cadenas poliméricas (PE o PS) ancladas a la superficie del grafeno, diseñadas para mejorar la dispersión del refuerzo e interaccionar selectivamente con cada uno de los bloques del copolímero.

Las propiedades nanomecánicas de SEBS y sus nanocompuestos se han estudiado por AFM y los experimentos de alta resolución espacial han permitido identificar las propiedades individuales de las fases etilénica, estirénica y las del grafeno. Además, se ha podido identificar una secuencia de máximos y mínimos en las propiedades mecánicas, que pueden asociarse a los cilindros de estireno y al medio etilénico que los rodea, respectivamente. Por otra parte, se ha observado que la periodicidad de estas oscilaciones es mucho más irregular para los nanocompuestos que para SEBS, y esto

puede asociarse a la distorsión del empaquetamiento de cilindros generada por la incorporación de grafeno, de acuerdo con los resultados de TEM, AFM y SAXS. Por último, se ha podido determinar que la diferencia en alturas máximo-mínimo es significativamente mayor para el caso del nanocompuesto con GPE, respecto al que contiene GPS. Esto está de acuerdo con los resultados de AFM de menor resolución (mayor radio de punta), que indican una distribución de valores de  $E$  más asimétrica, con una cola a valores altos más prominente.

Por último, los experimentos micromecánicos llevados a cabo con un indentador cilíndrico plano muestran un descenso acusado del módulo de almacenamiento al incorporar una pequeña cantidad de grafeno, para después aumentar progresivamente conforme la cantidad de grafeno se incrementa. Este mismo comportamiento se ha podido constatar mediante experimentos de tracción, y se pueden explicar en base a la nanoestructura. El grafeno reduce el tamaño de los dominios morfológicos y aumenta la distancia entre cilindros, lo que produce un deterioro inicial de las propiedades mecánicas. Para cantidades de grafeno suficientemente importantes, el módulo aumenta progresivamente y, para el caso del nanocompuesto de GPE con mayor contenido de grafeno, el valor de  $E'$  sobrepasa al material de partida. El diferente comportamiento del nanocompuesto con GPE y GPS se ha interpretado en base al entrecruzamiento físico de las cadenas cortas de PE, más flexibles que las de estireno, con los bloques etilénicos del copolímero.

# Bibliografía

---

- (1) Strobl, G.: The physics of polymers.; 3rd ed.; Springer Verlag: Berlin, **2007**.
- (2) Garrido, L.; Ibarra, L.; Marco, C.: *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*; P.G.M.: España, **2004**.
- (3) Bassett, D. C.: *Principles of polymer morphology*; Cambridge University Press: Cambridge, England, **1981**.
- (4) Schultz, J. M.: *Polymer crystallization. The development of crystalline order in thermoplastic polymers*; Oxford University Press, American Chemical Society: Washington D.C., **2001**.
- (5) Beardmore, P.; Harwood, J. J.; Kinsman, K. R.; Robertson, R. E. Fiber-reinforced composites: Engineered structural materials. *Science* **1980**, *208*, 833-840.
- (6) Bledzki, A. K.; Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* **1999**, *24*, 221-274.
- (7) Ku, H.; Wang, H.; Pattarachaiyakoo, N.; Trada, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering* **2011**, *42*, 856-873.
- (8) Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* **1993**, *8*, 1179-1184.
- (9) Okada, A.; Usuki, A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, *291*, 1449-1476.
- (10) Moniruzzaman, M.; Winey, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5194-5205.
- (11) Zou, H.; Wu, S.; Shen, J. Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 3893-3957.
- (12) Díez-Pascual, A. M.; Gómez-Fatou, M. A.; Ania, F.; Flores, A. Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science* **2015**, *67*, 1-94.
- (13) Seena, V.; Fernandes, A.; Pant, P.; Mukherji, S.; Rao, V. R. Polymer nanocomposite nanomechanical cantilever sensors: material characterization, device development and application in explosive vapour detection. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 295501.
- (14) Xu, B.; Zhang, L.; Pei, Y. T.; Luo, J. K.; Tao, S. W.; De Hosson, J. T. M.; Fu, Y. Q. Electro-responsive polystyrene shape memory polymer nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **2012**, *4*, 814-820.
- (15) Wang, H.; Feng, J.; Hu, X.; Ng, K. M. Tribological behaviors of aligned carbon nanotube/fullerene-epoxy nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* **2008**, *48*, 1467-1475.
- (16) Pakzad, A.; Simonsen, J.; Yassar, R. S. Elastic properties of thin poly(vinyl alcohol)-cellulose nanocrystal membranes. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 085706.
- (17) Kaboorani, A.; Riedl, B.; Blanchet, P.; Fellin, M.; Hosseinaei, O.; Wang, S. Q. Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. *European Polymer Journal* **2012**, *48*, 1829-1837.
- (18) Neitzel, I.; Mochalin, V. N.; Niu, J.; Cuadra, J.; Kotsos, A.; Palmese, G. R.; Gogotsi, Y. Maximizing Young's modulus of aminated nanodiamond-epoxy composites measured in compression. *Polymer* **2012**, *53*, 5965-5971.
- (19) Branson, B. T.; Seif, M. A.; Davidson, J. L.; Lukehart, C. M. Fabrication and macro/nanoscale characterization of aggregated and highly de-aggregated nanodiamond/polyacrylonitrile composite thick films. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 18832-18839.

- (20) Sahoo, N. G.; Rana, S.; Cho, J. W.; Li, L.; Chan, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 837-867.
- (21) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**, *442*, 282-286.
- (22) Hu, K. S.; Kulkarni, D. D.; Choi, I.; Tsukruk, V. V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 1934-1972.
- (23) Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science* **2017**, *90*, 75-127.
- (24) Huang, X.; Qi, X. Y.; Boey, F.; Zhang, H. Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 666-686.
- (25) Bianco, A.; Cheng, H.-M.; Enoki, T.; Gogotsi, Y.; Hurt, R. H.; Koratkar, N.; Kyotani, T.; Monthieux, M.; Park, C. R.; Tascon, J. M. D.; Zhang, J. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* **2013**, *65*, 1-6.
- (26) Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6515-6530.
- (27) Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* **2011**, *52*, 5-25.
- (28) Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 1350-1375.
- (29) Ramanathan, T.; Abdala, A. A.; Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Herrera-Alonso, M.; Piner, R. D.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Chen, X.; Ruoff, R. S.; Nguyen, S. T.; Aksay, I. A.; Prud'homme, R. K.; Brinson, L. C. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 327-331.
- (30) Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Wang, Z.; Song, H. H.; Yu, Z. Z.; Koratkar, N. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3884-3890.
- (31) Liu, K. S.; Ronca, S.; Andablo-Reyes, E.; Forte, G.; Rastogi, S. Unique rheological response of ultrahigh molecular weight polyethylenes in the presence of reduced graphene oxide. *Macromolecules* **2015**, *48*, 131-139.
- (32) Flores, A.; Salavagione, H. J.; Ania, F.; Martínez, G.; Ellis, G.; Gómez-Fatou, M. A. The overlooked role of reduced graphene oxide in the reinforcement of hydrophilic polymers. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 1177-1180.
- (33) Ye, L.; Meng, X. Y.; Ji, X.; Li, Z. M.; Tang, J. H. Synthesis and characterization of expandable graphite-poly(methyl methacrylate) composite particles and their application to flame retardation of rigid polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 971-979.
- (34) Hsueh, H. B.; Chen, C. Y. Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites. *Polymer* **2003**, *44*, 1151-1161.
- (35) Díez-Pascual, A. M.; Gómez-Fatou, M. A.; Ania, F.; Flores, A. Nanoindentation assessment of the interphase in carbon nanotube-based hierarchical composites. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 24193-24200.
- (36) Castelain, M.; Martínez, G.; Marco, C.; Ellis, G.; Salavagione, H. J. Effect of click-chemistry approaches for graphene modification on the electrical, thermal, and mechanical properties of polyethylene/graphene nanocomposites. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8980-8987.
- (37) Quiles-Díaz, S.; Martínez, G.; Gómez-Fatou, M. A.; Ellis, G. J.; Salavagione, H. J. Anhydride-based chemistry on graphene for advanced polymeric materials. *Rsc Advances* **2016**, *6*, 36656-36660.
- (38) Qian, H.; Greenhalgh, E. S.; Shaffer, M. S. P.; Bismarck, A. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 4751-4762.

- (39) Patterson, A. L. The Scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical Review* **1939**, *56*, 978-982.
- (40) Doerner, M. F.; Nix, W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research* **1986**, *1*, 601-609.
- (41) Sneddon, I. N. Boussinesq's problem for a rigid cone. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1948**, *44*, 492-507.
- (42) Oliver, W. C.; Pharr, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* **1992**, *7*, 1564-1583.
- (43) Oliver, W. C.; Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* **2004**, *19*, 3-20.
- (44) Flores, A. Indentation in polymers. *Journal of Materials Education* **2017**, *39*, 173-191.
- (45) Cohen, S. R.; Kalfon-Cohen, E. Dynamic nanoindentation by instrumented nanoindentation and force microscopy: a comparative review. *Beilstein J Nanotechnol* **2013**, *4*, 815-833.
- (46) Tang, B.; Ngan, A. H. W. Nanoindentation using an atomic force microscope. *Philosophical Magazine* **2011**, *91*, 1329-1338.
- (47) Cleveland, J. P.; Manne, S.; Bocek, D.; Hansma, P. K. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments* **1993**, *64*, 403-405.
- (48) Şahin, O.; Uzun, O.; Kölemen, U.; Uçar, N. Dynamic hardness and reduced modulus determination on the (001) face of  $\beta$ -Sn single crystals by a depth sensing indentation technique. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 306001.
- (49) Herbert, E. G.; Oliver, W. C.; Pharr, G. M. Nanoindentation and the dynamic characterization of viscoelastic solids. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2008**, *41*, 074021.
- (50) Hay, J.; Agee, P.; Herbert, E. Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing. *Experimental Techniques* **2010**, *34*, 86-94.
- (51) Lucas, B. N.; Oliver, W. C. Indentation power-law creep of high-purity indium. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **1999**, *30*, 601-610.
- (52) Baltá-Calleja, F. J.; Fakirov, S.: *Microhardness of polymers*; Cambridge University Press, **2007**. pp. 252.
- (53) Flores, A.; Ania, F.; Baltá-Calleja, F. J. From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study. *Polymer* **2009**, *50*, 729-746.
- (54) Flores, A.; Baltá Calleja, F. J.; Asano, T. Creep behavior and elastic properties of annealed cold-drawn poly(ethylene terephthalate): The role of the smectic structure as a precursor of crystallization. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 6006-6010.
- (55) Harris, B.: *Engineering composite materials*; IOM Communications Ltd.: London, **1999**.
- (56) Barham, P. J.; Keller, A.; Otun, E. L.; Holmes, P. A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic poly-3-hydroxybutyrate. *Journal of Materials Science* **1984**, *19*, 2781-2794.
- (57) Martínez-Salazar, J.; Sánchez Cuesta, M.; Barham, P. J.; Keller, A. Thermal expansion and spherulite cracking in 3-hydroxybutyrate 3-hydroxyvalerate copolymers. *Journal of Materials Science Letters* **1989**, *8*, 490-492.
- (58) Enrique-Jimenez, P.; Vega, J. F.; Martínez-Salazar, J.; Ania, F.; Flores, A. Mapping the mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) banded spherulites by nanoindentation. *Polymers* **2016**, *8*, 358.
- (59) Hurrell, B. L.; Cameron, R. E. A wide-angle X-ray scattering study of the ageing of poly(hydroxybutyrate). *Journal of Materials Science* **1998**, *33*, 1709-1713.



- (60) Barham, P. J.; Organ, S. J. Mechanical-properties of polyhydroxybutyrate-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate copolymer blends. *Journal of Materials Science* **1994**, *29*, 1676-1679.
- (61) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A roadmap for graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192-200.
- (62) Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology* **2012**, *72*, 1459-1476.
- (63) Quiles-Díaz, S.; Enrique-Jimenez, P.; Papageorgiou, D. G.; Ania, F.; Flores, A.; Kinloch, I. A.; Gomez-Fatou, M. A.; Young, R. J.; Salavagione, H. J. Influence of the chemical functionalization of graphene on the properties of polypropylene-based nanocomposites. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* **2017**, *100*, 31-39.
- (64) Martínez-Gómez, A.; Quiles-Díaz, S.; Enrique-Jimenez, P.; Flores, A.; Ania, F.; Gómez-Fatou, M. A.; Salavagione, H. J. Searching for effective compatibilizing agents for the preparation of poly(ether ether ketone)/graphene nanocomposites with enhanced properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2018**, *113*, 180-188.
- (65) Salavagione, H. J.; Quiles-Díaz, S.; Enrique-Jimenez, P.; Martínez, G.; Ania, F.; Flores, A.; Gomez-Fatou, M. A. Development of advanced elastomeric conductive nanocomposites by selective chemical affinity of modified graphene. *Macromolecules* **2016**, *49*, 4948-4956.
- (66) Rath, T.; Li, Y. Nanocomposites based on polystyrene-b-poly(ethylene-r-butylene)-b-polystyrene and exfoliated graphite nanoplates: Effect of nanoplatelet loading on morphology and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2011**, *42*, 1995-2002.
- (67) Enrique-Jimenez, P.; Quiles-Díaz, S.; Salavagione, H. J.; Wesner, D.; Schoenherr, H.; González-Casablanca, J.; García-Quismondo, R.; Martínez, G.; Gómez-Fatou, M. A.; Ania, F.; Flores, A. Control of the structure and properties of SEBS nanocomposites via chemical modification of graphene with polymer brushes. *European Polymer Journal* **2017**, *97*, 1-13.
- (68) Briscoe, B. J.; Fiori, L.; Pelillo, E. Nano-indentation of polymeric surfaces. *Journal of Physics D-Applied Physics* **1998**, *31*, 2395-2405.
- (69) Hochstetter, G.; Jimenez, A.; Loubet, J. L. Strain rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements. *Journal of Macromolecular Science-Physics* **1999**, *B38*, 681-689.
- (70) Tweedie, C. A.; Van Vliet, K. J. Contact creep compliance of viscoelastic materials via nanoindentation. *Journal of Materials Research* **2006**, *21*, 1576-1589.
- (71) Bouaita, N.; Bull, S. J.; Fernández Palacio, J.; White, J. R. Dynamic nanoindentation of some polyolefins. *Polymer Engineering and Science* **2006**, *46*, 1160-1172.
- (72) Gwynne, J. H.; Oyen, M. L.; Cameron, R. E. Preparation of polymeric samples containing a graduated modulus region and development of nanoindentation linescan techniques. *Polymer Testing* **2010**, *29*, 494-502.
- (73) Hammersley, A. P. FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *Journal of Applied Crystallography* **2016**, *49*, 646-652.
- (74) Morrow, D. R.; Newman, B. A. Crystallization of low-molecular-weight polypropylene fractions. *Journal of Applied Physics* **1968**, *39*, 4944-4950.
- (75) Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*, 013705.
- (76) Sader, J. E.; Chon, J. W. M.; Mulvaney, P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments* **1999**, *70*, 3967-3969.
- (77) Sugawara, Y.; Ohta, M.; Konishi, T.; Morita, S.; Suzuki, M.; Enomoto, Y. Effects of humidity and tip radius on the adhesive force measured with atomic-force microscopy. *Wear* **1993**, *168*, 13-16.

- (78) Shi, X. H.; Zhao, Y. P. Comparison of various adhesion contact theories and the influence of dimensionless load parameter. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2004**, *18*, 55-68.
- (79) Johnson, K. L.; Greenwood, J. A. An adhesion map for the contact of elastic spheres. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *192*, 326-333.
- (80) Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D. Surface energy and contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1971**, *324*, 301-313.
- (81) Derjaguin, B. V.; Muller, V. M.; Toporov, Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Progress in Surface Science* **1994**, *45*, 131-143.
- (82) Greenwood, J. A. Adhesion of elastic spheres. *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1997**, *453*, 1277-1297.
- (83) Johnson, K. L. Adhesion and friction between a smooth elastic spherical asperity and a plane surface. *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1997**, *453*, 163-179.
- (84) Cappella, B.: *Mechanical properties of polymers measured through AFM force-distance curves*; Springer, **2016**.
- (85) Sun, Y.; Akhremitchev, B.; Walker, G. C. Using the adhesive interaction between atomic force microscopy tips and polymer surfaces to measure the elastic modulus of compliant samples. *Langmuir* **2004**, *20*, 5837-5845.
- (86) Ebenstein, D. M.; Wahl, K. J. A comparison of JKR-based methods to analyze quasi-static and dynamic indentation force curves. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *298*, 652-662.
- (87) Notbohm, J.; Poon, B.; Ravichandran, G. Analysis of nanoindentation of soft materials with an atomic force microscope. *Journal of Materials Research* **2012**, *27*, 229-237.
- (88) Ma, P. C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 1345-1367.
- (89) Manias, E. Nanocomposites - Stiffer by design. *Nature Materials* **2007**, *6*, 9-11.
- (90) Xie, X. L.; Mai, Y. W.; Zhou, X. P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2005**, *49*, 89-112.
- (91) Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56.
- (92) Popov, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2004**, *43*, 61-102.
- (93) González-Domínguez, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Díez-Pascual, A. M.; Ashrafi, B.; Naffakh, M.; Backman, D.; Stadler, H.; Johnston, A.; Gómez-Fatou, M.; Martínez, M. T. Solvent-free preparation of high-toughness epoxy-SWNT composite materials. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 1441-1450.
- (94) Karousis, N.; Tagmatarchis, N.; Tasis, D. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 5366-5397.
- (95) Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene *Science* **2008**, *321*, 385-388.
- (96) Kotov, N. A. Materials science: Carbon sheet solutions. *Nature* **2006**, *442*, 254-255.
- (97) Chen, J.; Guo, X. L.; Tang, Q.; Zhuang, C. Y.; Liu, J. S.; Wu, S. Q.; Beake, B. D. Nanomechanical properties of graphene on poly(ethylene terephthalate) substrate. *Carbon* **2013**, *55*, 144-150.
- (98) Shin, K. Y.; Hong, J. Y.; Lee, S.; Jang, J. Evaluation of anti-scratch properties of graphene oxide/polypropylene nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 7871-7879.

- (99) Lee, S.; Hong, J. Y.; Jang, J. The effect of graphene nanofiller on the crystallization behavior and mechanical properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer International* **2013**, *62*, 901-908.
- (100) Shokrieh, M. M.; Hosseinkhani, M. R.; Naimi-Jamal, M. R.; Tourani, H. Nanoindentation and nanoscratch investigations on graphene-based nanocomposites. *Polymer Testing* **2013**, *32*, 45-51.
- (101) King, J. A.; Klimek, D. R.; Miskioglu, I.; Odegard, G. M. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *128*, 4217-4223.
- (102) Flores, A.; Naffakh, M.; Díez-Pascual, A. M.; Ania, F.; Gómez-Fatou, M. A. Evaluating the reinforcement of inorganic fullerene-like nanoparticles in thermoplastic matrices by depth-sensing indentation. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 20936-20943.
- (103) Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Hybrid multifunctional graphene/glass-fibre polypropylene composites. *Composites Science and Technology* **2016**, *137*, 44-51.
- (104) Ahmad, S. R.; Xue, C. Z.; Young, R. J. The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* **2017**, *216*, 2-9.
- (105) Cao, Y. W.; Feng, J. C.; Wu, P. Y. Polypropylene-grafted graphene oxide sheets as multifunctional compatibilizers for polyolefin-based polymer blends. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 14997-15005.
- (106) Song, P.; Cao, Z.; Cai, Y.; Zhao, L.; Fang, Z.; Fu, S. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer* **2011**, *52*, 4001-4010.
- (107) Milani, M. A.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Graebin, A. P.; Galland, G. B. Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/graphene nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2012**, *50*, 3598-3605.
- (108) Milani, M. A.; Gonzalez, D.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Cerrada, M. L.; Azambuja, D. S.; Galland, G. B. Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Composites Science and Technology* **2013**, *84*, 1-7.
- (109) Yuan, B. H.; Bao, C. L.; Song, L.; Hong, N. N.; Liew, K. M.; Hu, Y. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *237*, 411-420.
- (110) You, F.; Wang, D. R.; Li, X. X.; Liu, M. J.; Dang, Z. M.; Hu, G. H. Synthesis of polypropylene- grafted graphene and its compatibilization effect on polypropylene/polystyrene blends. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131*, 40455.
- (111) Foresta, T.; Piccarolo, S.; Goldbeck-Wood, G. Competition between alpha and gamma phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. *Polymer* **2001**, *42*, 1167-1176.
- (112) Tewatia, A.; Hendrix, J.; Dong, Z. Z.; Taghon, M.; Tse, S.; Chiu, G.; Mayo, W. E.; Kear, B.; Nosker, T.; Lynch, J. Characterization of melt-blended graphene - poly(ether ether ketone) nanocomposite. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* **2017**, *216*, 41-49.
- (113) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Marco, C.; Ellis, G.; Gómez-Fatou, M. A. High-performance nanocomposites based on polyetherketones. *Progress in Materials Science* **2012**, *57*, 1106-1190.
- (114) Hwang, Y.; Kim, M.; Kim, J. Improvement of the mechanical properties and thermal conductivity of poly(ether-ether-ketone) with the addition of graphene oxide-carbon

nanotube hybrid fillers. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* **2013**, *55*, 195-202.

(115) Song, H. J.; Li, N.; Yang, J.; Min, C. Y.; Zhang, Z. Z. Preparation and tribological behaviors of poly (ether ether ketone) nanocomposite films containing graphene oxide nanosheets. *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, *15*.

(116) Song, H. J.; Li, N.; Li, Y. J.; Min, C. Y.; Wang, Z. Preparation and tribological properties of graphene/poly(ether ether ketone) nanocomposites. *Journal of Materials Science* **2012**, *47*, 6436-6443.

(117) Chen, B. L.; Berretta, S.; Evans, K.; Smith, K.; Ghita, O. A primary study into graphene/polyether ether ketone (PEEK) nanocomposite for laser sintering. *Applied Surface Science* **2018**, *428*, 1018-1028.

(118) Yang, L. L.; Zhang, S. L.; Chen, Z.; Guo, Y. L.; Luan, J. S.; Geng, Z.; Wang, G. B. Design and preparation of graphene/poly(ether ether ketone) composites with excellent electrical conductivity. *Journal of Materials Science* **2014**, *49*, 2372-2382.

(119) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; González-Domínguez, J. M.; Ansón, A.; Martínez-Rubi, Y.; Martínez, M. T.; Simard, B.; Gómez-Fatou, M. A. High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-I. Structure and thermal properties. *Carbon* **2010**, *48*, 3485-3499.

(120) Kumar, S.; Anderson, D. P.; Adams, W. W. Crystallization and morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone). *Polymer* **1986**, *27*, 329-336.

(121) Fratini, A. V.; Cross, E. M.; Whitaker, R. B.; Adams, W. W. Refinement of the structure of PEEK fibre in an orthorhombic unit cell. *Polymer* **1986**, *27*, 861-865.

(122) Rueda, D. R.; Ania, F.; Richardson, A.; Ward, I. M.; Calleja, F. J. B. X-ray diffraction study of die drawn poly(aryletherketone) (PEEK). *Polymer Communications* **1983**, *24*, 258-260.

(123) Hay, J. N.; Kemmish, D. J.; Langford, J. I.; Rae, A. I. M. The structure of crystalline PEEK. *Polymer Communications* **1984**, *25*, 175-178.

(124) Lakes, R. Materials with structural hierarchy. *Nature* **1993**, *361*, 511.

(125) Baer, E.; Hiltner, A.; Keith, H. D. Hierarchical Structure in Polymeric Materials. *Science* **1987**, *235*, 1015-1022.

(126) Schuh, C. A. Nanoindentation studies of materials. *Materials Today* **2006**, *9*, 32-40.

(127) Ebenstein, D. M.; Pruitt, L. A. Nanoindentation of biological materials. *Nano Today* **2006**, *1*, 26-33.

(128) Rho, J.-Y.; Tsui, T. Y.; Pharr, G. M. Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation. *Biomaterials* **1997**, *18*, 1325-1330.

(129) Zysset, P. K.; Edward Guo, X.; Edward Hoffler, C.; Moore, K. E.; Goldstein, S. A. Elastic modulus and hardness of cortical and trabecular bone lamellae measured by nanoindentation in the human femur. *Journal of Biomechanics* **1999**, *32*, 1005-1012.

(130) Bayraktar, H. H.; Morgan, E. F.; Niebur, G. L.; Morris, G. E.; Wong, E. K.; Keaveny, T. M. Comparison of the elastic and yield properties of human femoral trabecular and cortical bone tissue. *Journal of Biomechanics* **2004**, *37*, 27-35.

(131) Bischel, M. S.; Vanlandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie, J. W.; Schultz, J. M. On the use of nanoscale indentation with the AFM in the identification of phases in blends of linear low density polyethylene and high density polyethylene. *Journal of Materials Science* **2000**, *35*, 221-228.

(132) Qian, H.; Kalinka, G.; Chan, K. L. A.; Kazarian, S. G.; Greenhalgh, E. S.; Bismarck, A.; Shaffer, M. S. P. Mapping local microstructure and mechanical performance around carbon nanotube grafted silica fibres: Methodologies for hierarchical composites. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4759-4767.

(133) Keller, A. Investigations on banded spherulites. *Journal of Polymer Science* **1959**, *39*, 151-173.

- (134) Keith, H. D.; Padden, F. J. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers .1. Calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation. *Journal of Polymer Science* **1959**, *39*, 101-122.
- (135) Schultz, J. M.; Kinloch, D. R. Transverse screw dislocations - a source of twist in crystalline polymer ribbons. *Polymer* **1969**, *10*, 271-&.
- (136) Bassett, D. C.; Hodge, A. M. Lamellar organization in banded spherulites of polyethylene. *Polymer* **1978**, *19*, 469-472.
- (137) Gazzano, M.; Focarete, M. L.; Riekel, C.; Scandola, M. Bacterial poly(3-hydroxybutyrate): An optical microscopy and microfocus X-ray diffraction study. *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 604-608.
- (138) Tanaka, T.; Fujita, M.; Takeuchi, A.; Suzuki, Y.; Uesugi, K.; Doi, Y.; Iwata, T. Structure investigation of narrow banded spherulites in polyhydroxyalkanoates by microbeam X-ray diffraction with synchrotron radiation. *Polymer* **2005**, *46*, 5673-5679.
- (139) Gazzano, M.; Focarete, M. L.; Riekel, C.; Ripamonti, A.; Scandola, M. Structural investigation of poly(3-hydroxybutyrate) spherulites by microfocus X-ray diffraction. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 1405-1409.
- (140) Xu, J.; Guo, B. H.; Zhang, Z. M.; Zhou, J. J.; Jiang, Y.; Yan, S.; Li, L.; Wu, Q.; Chen, G. Q.; Schultz, J. M. Direct AFM observation of crystal twisting and organization in banded spherulites of chiral poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Macromolecules* **2004**, *37*, 4118-4123.
- (141) Hikima, Y.; Morikawa, J.; Hashimoto, T. Wavenumber dependence of FT-IR image of molecular orientation in banded spherulites of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(L-lactic acid). *Macromolecules* **2013**, *46*, 1582-1590.
- (142) Ellis, G. J.; Martin, M. C. Opportunities and challenges for polymer science using synchrotron-based infrared spectroscopy. *European Polymer Journal* **2016**, *81*, 505-531.
- (143) Crist, B.; Schultz, J. M. Polymer spherulites: A critical review. *Progress in Polymer Science* **2016**, *56*, 1-63.
- (144) Lotz, B.; Cheng, S. Z. D. A critical assessment of unbalanced surface stresses as the mechanical origin of twisting and scrolling of polymer crystals. *Polymer* **2005**, *46*, 577-610.
- (145) Woo, E. M.; Lugito, G. Origins of periodic bands in polymer spherulites. *European Polymer Journal* **2015**, *71*, 27-60.
- (146) Woo, E. M.; Lugito, G.; Tsai, J.-H.; Mueller, A. J. Hierarchically diminishing chirality effects on lamellar assembly in spherulites comprising chiral polymers. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2698-2708.
- (147) Lugito, G.; Woo, E. M.; Hsieh, Y.-T. Transitional ring bands constructed by discrete positive- and negative-birefringence lamellae packed in poly(1,6-hexamethylene adipate) spherulites. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7953-7967.
- (148) Wang, Z. B.; Li, Y.; Yang, J.; Gou, Q. T.; Wu, Y.; Wu, X. D.; Liu, P. B.; Gu, Q. Twisting of lamellar crystals in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) ring-banded spherulites. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4441-4444.
- (149) Ikehara, T.; Kataoka, T. Relation between the helical twist and S-shaped cross section of the lamellar crystals of polyethylene. *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1444.
- (150) Cruz, C. S.; Calleja, F. J. B.; Asano, T.; Ward, I. M. Plastic-deformation in polyethylene crystals studied by microindentation hardness. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* **1993**, *68*, 209-224.
- (151) Giro-Paloma, J.; Roa, J. J.; Diez-Pascual, A. M.; Rayon, E.; Flores, A.; Martínez, M.; Chimenos, J. M.; Fernandez, A. I. Depth-sensing indentation applied to polymers: A comparison between standard methods of analysis in relation to the nature of the materials. *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 4047-4053.
- (152) Jiang, Y.; Zhou, J. J.; Li, L.; Xu, J.; Guo, B. H.; Zhang, Z. M.; Wu, Q.; Chen, G. Q.; Weng, L. T.; Cheung, Z. L.; Chan, C. M. Surface properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-

hydroxyvalerate) banded spherulites studied by atomic force microscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Langmuir* **2003**, *19*, 7417-7422.

(153) Cheng, Y. T.; Cheng, C. M. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2004**, *44*, 91-149.

(154) Fischer-Cripps, A. C. Review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. *Surface & Coatings Technology* **2006**, *200*, 4153-4165.

(155) Ashrafi, B.; Díez-Pascual, A. M.; Johnson, L.; Genest, M.; Hind, S.; Martínez-Rubi, Y.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T.; Simard, B.; Gómez-Fatou, M. A.; Johnston, A. Processing and properties of PEEK/glass fiber laminates: Effect of addition of single-walled carbon nanotubes. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* **2012**, *43*, 1267-1279.

(156) Díez-Pascual, A. M.; Ashrafi, B.; Naffakh, M.; González-Domínguez, J. M.; Johnston, A.; Simard, B.; Martínez, M. T.; Gómez-Fatou, M. A. Influence of carbon nanotubes on the thermal, electrical and mechanical properties of poly(ether ether ketone)/glass fiber laminates. *Carbon* **2011**, *49*, 2817-2833.

(157) Zheng, N.; Huang, Y.; Liu, H.-Y.; Gao, J.; Mai, Y.-W. Improvement of interlaminar fracture toughness in carbon fiber/epoxy composites with carbon nanotubes/polysulfone interleaves. *Composites Science and Technology* **2017**, *140*, 8-15.

(158) Quach, T. H. Y.; Benelfellah, A.; Batiot, B.; Halm, D.; Rogaume, T.; Luche, J.; Bertheau, D. Determination of the tensile residual properties of a wound carbon/epoxy composite first exposed to fire. *Journal of Composite Materials* **2016**, *51*, 17-29.

(159) Wu, S. H.; Wang, F. Y.; Ma, C. C. M.; Chang, W. C.; Kuo, C. T.; Kuan, H. C.; Chen, W. J. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites. *Materials Letters* **2001**, *49*, 327-333.

(160) Ladani, R. B.; Ravindran, A. R.; Wu, S. Y.; Pingkarawat, K.; Kinloch, A. J.; Mouritz, A. P.; Ritchie, R. O.; Wang, C. H. Multi-scale toughening of fibre composites using carbon nanofibres and z-pins. *Composites Science and Technology* **2016**, *131*, 98-109.

(161) Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Marco, C.; Gomez-Fatou, M. A.; Ellis, G. J. Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: A review. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2014**, *18*, 62-80.

(162) Xu, J.; Wang, K.; Zu, S.-Z.; Han, B.-H.; Wei, Z. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5019-5026.

(163) Ikuta, N.; Yanagawa, A.; Suzuki, Y.; Ochiai, S. Investigation on resin interphase produced near silane-treated glass fiber in vinyl ester resin. *Composite Interfaces* **2001**, *7*, 511-515.

(164) Cech, V.; Palesch, E.; Lukes, J. The glass fiber-polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. *Composites Science and Technology* **2013**, *83*, 22-26.

(165) Kim, J. K.; Sham, M. L.; Wu, J. S. Nanoscale characterisation of interphase in silane treated glass fibre composites. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* **2001**, *32*, 607-618.

(166) Hodzic, A.; Stachurski, Z. H.; Kim, J. K. Nano-indentation of polymer-glass interfaces Part I. Experimental and mechanical analysis. *Polymer* **2000**, *41*, 6895-6905.

(167) Gu, Y. Z.; Li, M.; Wang, J.; Zhang, Z. G. Characterization of the interphase in carbon fiber/polymer composites using a nanoscale dynamic mechanical imaging technique. *Carbon* **2010**, *48*, 3229-3235.

(168) Bekyarova, E.; Thostenson, E. T.; Yu, A.; Kim, H.; Gao, J.; Tang, J.; Hahn, H. T.; Chou, T. W.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. *Langmuir* **2007**, *23*, 3970-3974.

- (169) Wu, G. S.; Ma, L. C.; Liu, L.; Wang, Y. W.; Xie, F.; Zhong, Z. X.; Zhao, M.; Jiang, B.; Huang, Y. D. Interfacially reinforced methylphenylsilicone resin composites by chemically grafting multiwall carbon nanotubes onto carbon fibers. *Composites Part B-Engineering* **2015**, *82*, 50-58.
- (170) Anthony, D. B.; Sui, X. M.; Kellersztein, I.; De Luca, H. G.; White, E. R.; Wagner, H. D.; Greenhalgh, E. S.; Bismarck, A.; Shaffer, M. S. P. Continuous carbon nanotube synthesis on charged carbon fibers. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* **2018**, *112*, 525-538.
- (171) Chandrasekaran, V. C. S.; Advani, S. G.; Santare, M. H. Role of processing on interlaminar shear strength enhancement of epoxy/glass fiber/multi-walled carbon nanotube hybrid composites. *Carbon* **2010**, *48*, 3692-3699.
- (172) Fan, Z. H.; Santare, M. H.; Advani, S. G. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* **2008**, *39*, 540-554.
- (173) Wang, X.; Li, C. L.; Chi, Y.; Piao, M. X.; Chu, J.; Zhang, H.; Li, Z. H.; Wei, W. Effect of graphene nanowall size on the interfacial strength of carbon fiber reinforced composites. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 414; doi:410.3390/nano806041.
- (174) Li, F.; Liu, Y.; Qu, C. B.; Xiao, H. M.; Hua, Y.; Sui, G. X.; Fu, S. Y. Enhanced mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyethersulfone composites by graphene oxide coating. *Polymer* **2015**, *59*, 155-165.
- (175) Zhang, X. Q.; Fan, X. Y.; Yan, C.; Li, H. Z.; Zhu, Y. D.; Li, X. T.; Yu, L. P. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 1543-1552.
- (176) Enrique-Jimenez, P.; Quiles-Díaz, S.; Salavagione, H. J.; Fernández-Blázquez, J. P.; Monclús, M.; Guzman de Villoria, R.; Gómez-Fatou, M. A.; Ania, F.; Flores, A. Nanoindentation mapping of multiscale composites of graphene-reinforced polypropylene and carbon fibres. *Composites Science and Technology* **2018**, En proceso de revisión.
- (177) Rieger, B.; Mu, X.; Mallin, D. T.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. Degree of stereochemical control of rac-Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO catalyst and properties of anisotactic polypropylenes. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3559-3568.
- (178) Lotz, B.; Graff, S.; Straupe, C.; Wittmann, J. C. Single-crystals of gamma-phase isotactic polypropylene - combined diffraction and morphological support for a structure with nonparallel chains. *Polymer* **1991**, *32*, 2902-2910.
- (179) Mezghani, K.; Phillips, P. J. The gamma-phase of high molecular weight isotactic polypropylene .2. The morphology of the gamma-form crystallized at 200 MPa. *Polymer* **1997**, *38*, 5725-5733.
- (180) Yuan, Q.; Bao, Q.; Misra, R. D. K. Carbon nanotube induced structure and phase evolution in polypropylene crystallised at elevated pressures: effect on physical properties. *Materials Technology* **2012**, *27*, 289-294.
- (181) Yuan, Q.; Deshmane, C.; Pesacreta, T. C.; Misra, R. D. K. Nanoparticle effects on spherulitic structure and phase formation in polypropylene crystallized at moderately elevated pressures: The influence on fracture resistance. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2008**, *480*, 181-188.
- (182) Flores, A.; Ania, F.; Salavagione, H. J.; Ellis, G.; Saurel, D.; Gómez-Fatou, M. A. Local mechanical properties of graphene/polyethylene-based nanocomposites by depth-sensing indentation. *European Polymer Journal* **2016**, *74*, 120-129.
- (183) Rodríguez, M.; Molina-Aldareguía, J. M.; González, C.; Llorca, J. A methodology to measure the interface shear strength by means of the fiber push-in test. *Composites Science and Technology* **2012**, *72*, 1924-1932.
- (184) Yan, X.; Cao, S. Structure and interfacial shear strength of polypropylene-glass fiber/carbon fiber hybrid composites fabricated by direct fiber feeding injection molding. *Composite Structures* **2018**, *185*, 362-372.

- (185) Pharr, G. M.; Strader, J. H.; Oliver, W. C. Critical issues in making small-depth mechanical property measurements by nanoindentation with continuous stiffness measurement. *Journal of Materials Research* **2009**, *24*, 653-666.
- (186) Hofmann, D.; Thomann, R.; Mulhaupt, R. Thermoplastic SEBS elastomer nanocomposites reinforced with functionalized graphene dispersions. *Macromolecular Materials and Engineering* **2018**, *303*.
- (187) Hong, X. D.; Wang, B. S.; Wang, H.; Wang, Y. Mechanisms of ordering in block copolymer sub-monolayer films upon selective solvent annealing. *Polymer* **2013**, *54*, 6036-6044.
- (188) Zhou, T.; Wu, Z. Y.; Li, Y. Y.; Luo, J. A.; Chen, Z. G.; Xia, J. K.; Liang, H. W.; Zhang, A. M. Order-order, lattice disordering, and order-disorder transition in SEBS studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy. *Polymer* **2010**, *51*, 4249-4258.
- (189) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymer thermodynamics - Theory and experiment. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, *41*, 525-557.
- (190) Lazzari, M.; Lopez-Quintela, M. A. Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1583-1594.
- (191) Lin, J.-J.; Cheng, I. J.; Chen, C.-N.; Kwan, C.-C. Synthesis, characterization, and interfacial behaviors of poly(oxyethylene)-grafted SEBS copolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 65-71.
- (192) Roy, N.; Sengupta, R.; Bhowmick, A. K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 781-819.
- (193) Salavagione, H. J.; Díez-Pascual, A. M.; Lazaro, E.; Vera, S.; Gómez-Fatou, M. A. Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene: the role of the polymer. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 14289-14328.
- (194) Salavagione, H. J.; Martínez, G.; Ellis, G. Recent advances in the covalent modification of graphene with polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 1771-1789.
- (195) Beckert, F.; Friedrich, C.; Thomann, R.; Mulhaupt, R. Sulfur-functionalized graphenes as macro-chain-transfer and RAFT agents for producing graphene polymer brushes and polystyrene nanocomposites. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7083-7090.
- (196) Ye, Y. S.; Chen, Y. N.; Wang, J. S.; Rick, J.; Huang, Y. J.; Chang, F. C.; Hwang, B. J. Versatile grafting approaches to functionalizing individually dispersed graphene nanosheets using RAFT polymerization and click chemistry. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 2987-2997.
- (197) He, H. K.; Gao, C. General approach to individually dispersed, highly soluble, and conductive graphene nanosheets functionalized by nitrene chemistry. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 5054-5064.
- (198) Kan, L. Y.; Xu, Z.; Gao, C. General avenue to individually dispersed graphene oxide-based two-dimensional molecular brushes by free radical polymerization. *Macromolecules* **2011**, *44*, 444-452.
- (199) Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Graphene/elastomer nanocomposites. *Carbon* **2015**, *95*, 460-484.
- (200) Sadasivuni, K. K.; Ponnamm, D.; Thomas, S.; Grohens, Y. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 749-780.
- (201) Liang, J. J.; Xu, Y. F.; Huang, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Ma, Y. F.; Li, F. F.; Guo, T. Y.; Chen, Y. S. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 9921-9927.
- (202) Boland, C. S.; Khan, U.; Backes, C.; O'Neill, A.; McCauley, J.; Duane, S.; Shanker, R.; Liu, Y.; Jurewicz, I.; Dalton, A. B.; Coleman, J. N. Sensitive, high-strain, high-rate bodily motion sensors based on graphene-rubber composites. *ACS Nano* **2014**, *8*, 8819-8830.
- (203) Roh, E.; Hwang, B. U.; Kim, D.; Kim, B. Y.; Lee, N. E. Stretchable, transparent, ultrasensitive, and patchable strain sensor for human-machine interfaces comprising a nanohybrid of carbon nanotubes and conductive elastomers. *ACS Nano* **2015**, *9*, 6252-6261.



- (204) Li, X.; Zhang, R. J.; Yu, W. J.; Wang, K. L.; Wei, J. Q.; Wu, D. H.; Cao, A. Y.; Li, Z. H.; Cheng, Y.; Zheng, Q. S.; Ruoff, R. S.; Zhu, H. W. Stretchable and highly sensitive graphene-on-polymer strain sensors. *Scientific Reports* **2012**, *2*, 870.
- (205) Wang, J. F.; Jin, X. X.; Zhang, X. M.; Wu, H.; Guo, S. Y. Effect of tunable styrene content on achieving high-performance poly (styrene-*b*-ethylene-*ran*-butylene-*b*-styrene)/graphene oxide nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2018**, *164*, 229-237.
- (206) You, F.; Wang, D. R.; Cao, J. P.; Li, X. X.; Dang, Z. M.; Hu, G. H. In situ thermal reduction of graphene oxide in a styrene-ethylene/butylene-styrene triblock copolymer via melt blending. *Polymer International* **2014**, *63*, 93-99.
- (207) Cao, Y. W.; Lai, Z. L.; Feng, J. C.; Wu, P. Y. Graphene oxide sheets covalently functionalized with block copolymers via click chemistry as reinforcing fillers (vol 21, pg 9271, 2011). *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 19419-19419.
- (208) Wang, J. F.; Jin, X. X.; Zhang, X. M.; Xia, L. C.; Li, C. H.; Wu, H.; Guo, S. Y. Achieving high-performance poly (styrene-*b*-ethylene-*ran*-butylene-*b*-styrene) nanocomposites with tannic acid functionalized graphene oxide. *Composites Science and Technology* **2018**, *158*, 137-146.
- (209) Li, M.; Liu, Y.; Nie, H.; Bansil, R.; Steinhart, M. Kinetics of hexagonal-body-centered cubic transition in a triblock copolymer in a selective solvent: Time-resolved small-angle X-ray scattering measurements and model calculations. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9491-9502.
- (210) Murthy, N. S.; Grubb, D. T.; Zero, K. Structural implications of the elliptical form of small-angle reflections in oriented semicrystalline polymers. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1012-1021.
- (211) Brandt, M.; Ruland, W. SAXS studies on the deformation of macrolattices in block copolymers. *Acta Polymerica* **1996**, *47*, 498-506.
- (212) Prasman, E.; Thomas, E. L. High-strain tensile deformation of a sphere-forming triblock copolymer mineral oil blend. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1998**, *36*, 1625-1636.
- (213) Seguela, R.; Prudhomme, J. Affinity of grain deformation in mesomorphic block polymers submitted to simple elongation. *Macromolecules* **1988**, *21*, 635-643.
- (214) Murthy, N. S.; Grubb, D. T. Tilted lamellae in an affinely deformed 3D macrolattice and elliptical features in small-angle scattering. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2006**, *44*, 1277-1286.
- (215) Kleppinger, R.; van Es, M.; Mischenko, N.; Koch, M. H. J.; Reynaers, H. Physical gelation in a triblock copolymer solution: In situ study of stress-strain behavior and structural development. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5805-5809.
- (216) Kasai, N.; Kakudo, M.: *X-ray diffraction by macromolecules*; Springer: Berlin, **2005**.
- (217) Kotaka, T.; Okamoto, M.; Kojima, A.; Kwon, Y. K.; Nojima, S. Elongational flow-induced morphology change of block copolymers. 2. A polystyrene-block-poly(ethylene butylene)-block-polystyrene triblock copolymer with cylindrical microdomains. *Polymer* **2001**, *42*, 3223-3231.
- (218) Wang, D.; Fujinami, S.; Nakajima, K.; Inukai, S.; Ueki, H.; Magario, A.; Noguchi, T.; Endo, M.; Nishi, T. Visualization of nanomechanical mapping on polymer nanocomposites by AFM force measurement. *Polymer* **2010**, *51*, 2455-2459.
- (219) Erath, J.; Schmidt, S.; Fery, A. Characterization of adhesion phenomena and contact of surfaces by soft colloidal probe AFM. *Soft Matter* **2010**, *6*, 1432-1437.
- (220) Ganguly, A.; De Sarkar, M.; Bhowmick, A. K. Morphological mapping and analysis of poly[styrene-*b*(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene] and its clay nanocomposites by atomic force microscopy. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2007**, *45*, 52-66.

- (221) Frank, I. W.; Tanenbaum, D. M.; Van der Zande, A. M.; McEuen, P. L. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2007**, *25*, 2558-2561.
- (222) Loubet, J.-L.; Lucas, B. N.; Oliver, W. C.: Some measurements of viscoelastic properties with the help of nanoindentation. In *Proceedings of International Workshop on Instrumented Indentation*: San Diego, CA, **1995**; Vol. NIST Special Publication 896; pp 31.
- (223) Lucas, B. N. An experimental investigation of creep and viscoelastic properties using depth-sensing indentation techniques. University of Tennessee, **1997**.
- (224) Odegard, G. M.; Gates, T.; Herring, H. M. Characterization of viscoelastic properties of polymeric materials through nanoindentation. *Experimental Mechanics* **2005**, *45*, 130-136.
- (225) White, C. C.; Drzal, P. L.; VanLandingham, M. R.: Viscoelastic characterization of polymers using dynamic instrumented indentation. In *Fundamentals of Nanoindentation and Nanotribology III*; Wahl, K. J., Huber, N., Mann, A. B., Bahr, D. F., Cheng, Y. T., Eds.; Materials Research Society Symposium Proceedings, **2005**; Vol. 841; pp 187-192.
- (226) Bartolini, L.; Iannuzzi, D.; Mattei, G. Comparison of frequency and strain-rate domain mechanical characterization. *Scientific Reports* **2018**, *8*.
- (227) Merle, B.; Kraus, X.; Tallawi, M.; Scharfe, B.; El Fray, M.; Aifantis, K. E.; Boccaccini, A. R.; Goken, M. Dynamic mechanical characterization of poly(glycerol sebacate)/poly (butylene succinate-butylene dilinoleate) blends for cardiac tissue engineering by flat punch nanoindentation. *Materials Letters* **2018**, *221*, 115-118.